

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլաթյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Լ. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մանգոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Ներսիսյան, Խ. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Խ. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бвдамян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глзв. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,
С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. С. Норавян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբու

Փիրուսյան Գ. Գ., Մարտիրոսյան Ա. Ի., Ալուրյան Թ. Ի., Շամամ Ե. Վ., Նալբանդյան Զ. Մ. — Գիրազուսների որոշ անանյայտների սեպտիկոսկոպիկ- թյունը OH և \dot{O}_2 -ի հանդեպ	71
--	----

Անօրգանական և անալիտիկ բիմբու

Մովսիսյան Մ. Ա., Գեորգյան Ա. Յ., Գրիգորյան Օ. Վ. — Կլորացիայի ալազի և բարձր սխիզիանոզ պարունակող ձուկների արեպելային հանքերի ալաուլիտ-վային լուծման պրոցեսների ուսումնասիրումը: I. Տրեպելի լուծելիության պայմանների ուսումնասիրումը	77
Մուրադյան Ա. Բ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Կլե-նոպ-իլոլիտի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասի-րությունը հիդրոթերմալ պայմաններում: I. Կալցիումի հիդրոսխիզիտո-ների սինթեզի օպտիմալ պայմանների հաստատումը	82
Չրանկովսկի Վ. Ա., Բոնդարևիցո Մ. Ա., Հովհաննիսյան Է. Տ. — Որոշ ֆենոլների և նաֆթոլների էքստրակցիոն վարքը $(NH_4)_2SO_4$ ջրային լուծույթ-ացե-տոն-հեքսան հոսֆատ կամակարգում	87
Միրզայան Յ. Վ., Սարգսյան Ն. Գ. — Ռոզամին ճՄ-ի փոխազդեցությունը ֆոս-ֆորի (V) և արսենի (V) մոլիբդենական հետերոպոլիթթունների հետ	92

Օրգանական բիմբու

Կառոյան Ռ. Հ. — Գիպերիդին, տեթրահիդրոպիրան-, տեթրահիդրոթիոպիրան-ձ-կարբօքսալդեհիդների, կետոնների, թթուների և նրանց անանյայտների սինթեզի մեթոդները	99
Գրիգորյան Լ. Ա. Կալիբիկյան Մ. Հ., Ստեփանյան Ն. Օ., Արիստակեսյան Ս. Ա. — Արխուսուլֆոնաթթվի անանյայտներ: XVI. Բենզ-2,1,3-թիադիազոլուլֆոն-ամիդների սինթեզը և հիդրոլիզի մեթոդի ալաուլիթյունը	116
Գետրոսյան Վ. Ա., Միրզախանյան Ս. Գ., Մկրյան Գ. Գ., Առուստամյան Ս. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ամիդային լուծիչներում օլեֆինների ցածրջերմ-աստիճանային հալոգենացման մասին	120

Կարճ հաղորդումներ

Շամամյան Է. Հ., Արաչյան Ս. Մ., Ոսկանյան Մ. Գ. — Փակ համակարգում ան-խոսնի և ջրածնի համասեղ ջանակական միկրոորոշման նոր սարք: III	125
Գամալյան Ն. Ա., Մնացականյան Վ. Ա. — Ալկալոիդների կառուցվածքի ձևափո-խում: XI, Մոլասոդինի նոր անանյայտները	136
Գետրոսյան Վ. Ա., Առուստամյան Ս. Ա., Գրիգորյան Ս. Ա. — Բուսապիլինիարի-լային կառուցուկների դիմեթիլֆորմամիդում հալոգենացման մեխանիզմի մասին	130

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Пирумян Г. П., Мартирян А. И., Скурлатов Ю. И., Штамм Е. В., Налбандян Дж. М.* — Реакционная способность некоторых производных пиразолонов в отношении радикалов OH и O_2^- 71

Неорганическая и аналитическая химия

- Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц., Григорян О. В.* — Исследование процессов автоклавного растворения кварцевого песка и высококремнеземистой породы — трепела Фокинского месторождения. I. Исследование условий растворения трепела 77
- Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О.* — Исследование взаимодействия клиноптилолита с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях. I. Установление оптимальных условий синтеза гидросиликатов кальция 82
- Франковский В. А., Бондаренко М. С., Оганесян Э. Т.* — Экстракционное поведение некоторых фенолов и нафтолов в трехфазной системе водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —ацетон—гексан 87
- Мирзоян Ф. В., Саркисян Н. П.* — Взаимодействие родамина 6Ж с молибденовыми гетерополикислотами фосфора (V) и мышьяка (V) 92

Органическая химия

- Куроян Р. А.* — Методы синтеза пиперидин-, тетрагидропиран-, тетрагидро-тиопиран-4-карбоксальдегидов, кетонов, кислот и их производных 99
- Григорян Л. А., Калдрикия М. А., Степанян Н. О., Аристамесян С. А.* — Производные арилсульфоновых кислот. XVI. Синтез и гипогликемическая активность 4-замещенных бенз-2,1,3-тиадазолсульфонамидов [16
- Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Т.* — О низкотемпературном галогенировании олефинов в амидных растворителях 120

Краткие сообщения

- Шамаян Э. Г., Аташян С. М., Восканян М. Г.* — Усовершенствованный прибор для одновременного определения углерода и водорода. III 125
- Камалян Н. С., Мнацаканян В. А.* — Модификация структур акалоидов. XI. Новые производные соласодина 128
- Петросян В. А., Арустамян С. А., Григорян С. А.* — О галондировании бутадииеннитрильных каучуков в диметилформамиде 130

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Piroumian G. P., Martirian A. I., Skourlatov Yu. I., Shtamm E. V., Nalbandian Y. M.* — Reactivity of Some Pyrazolone Derivatives Towards $\ddot{O}N$ and \ddot{O}_2^- 71

Inorganic and Analytical Chemistry

- Moussessian M. S., Guevorkian A. Ts., Grigorian O. V.* — A Study of Autoclave Solution Processes of Quartz Sand and High Silica Tripoli Rock of Phokin Deposit. I. A Study of Tripoli Solution Conditions 77
- Mouradian A. B., Grigorian O. V., Grigorian K. G., Grigorian G. O.* — A Study of Interaction of Clinoptilolite with Calcium Hydroxide under Hydrothermal Conditions. I. Determination of Optimal Conditions for Calcium Hydrosilicates Synthesis 82
- Mirzoyan F. V., Sarkissian N. P.* — Interaction Between Rhodamine 6G and Phosphorus (V) and Arsenic (V) Heteropolyacids of Molybdenum 87
- Frankovskii V. A., Bondarenko M. S., Hovhannissian E. T.* — Extractive Properties of Some Phenols and Naphthols in Three-Phase System Aqueous Solution of $(NH_4)_2SO_4$ —Acetone—Hexane 92

Organic Chemistry

- Kouroyan R. A.* — Methods of Synthesis of Piperidine-, Tetrahydropyran-, tetrahydrothiopyran-4-carboxaldehydes, ketones, acids and their derivatives 99
- Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Stepanian N. O., Aristakesian S. A.* — Arylsulphonic Acids Derivatives. XVI. Synthesis and Hypoglycemic Activity of Benz-2,1,3-thiadiazolsulphonamides 116
- Petrosian V. A., Mirzakhanian S. G., Mkrian G. G., Aroustamian S. A., Martirosian G. T.* — On Low-Temperature Halogenation of Olefines in Amide Solvents 120

Short Communications

- Shamamian E. H., Atashian S. M., Voskanian M. G.* — A Modernized Device for Simultaneous Determination of Carbon and Hydrogen 125
- Kamalian N. S., Mnatsakanian V. A.* — Modification of the Structures of Alkaloids. XI. New Derivatives of Solasodine 128
- Petrosian V. A., Aroustamian S. A., Grigorian S. A.* — On the Mechanism of Halogenation of Butadiene-Nitrile Rubbers in Dimethylformamide Solution 130

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.144.8+632.95

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНОВ В ОТНОШЕНИИ РАДИКАЛОВ $\dot{\text{O}}\text{H}$ И $\dot{\text{O}}_2^-$

Г. П. ПИРУМЯН, А. И. МАРТИРЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, Е. В. ШТАММ и
Дж. М. НАЛБАНДЯН

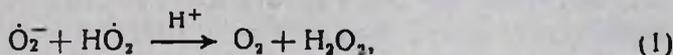
Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 18 IX 1987

Изучена реакционная способность насыщенных и ненасыщенных производных пиразолонов рыбохозяйственного назначения в отношении $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{O}}_2^-$ для оценки скорости радикального окисления этих соединений в случае конкретного природного или искусственного водоема. Получены константы скоростей взаимодействия $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{O}}_2^-$ с А²-57 и ВАС-195.

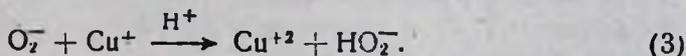
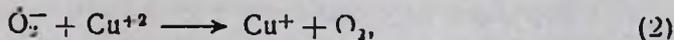
Рис. 3, библиографические ссылки 5.

В последнее время при изучении химической трансформации веществ в природных водах все большее внимание уделяется процессам с участием свободных радикалов и H_2O_2 [1]. При фотоллизе многих растворенных в природных водах органических соединений в присутствии кислорода образуются радикалы $\dot{\text{O}}_2^-$ (HO_2), которые либо диспропорционируют с образованием H_2O_2 :



либо взаимодействуют с растворенными в воде веществами.

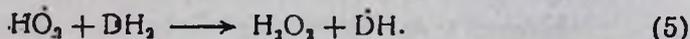
Радикал $\dot{\text{O}}_2^-$ (HO_2) обладает как электронодонорными, так и электроноакцепторными свойствами. Обычно «партнерами» этих радикалов служат ионы металлов переменной валентности, в частности, ионы меди:



Наряду с ними во взаимодействии с $\dot{\text{O}}_2^-$ могут участвовать другие акцепторы электрона (А):



или вещества-доноры электрона или атома Н (DH_2):



Помимо радикалов $\dot{\text{O}}_2^-$ (HO_2), при фотоллизе H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- . $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$ в природных водах образуются $\dot{\text{O}}\text{H}$ — наиболее эффек-

тивные окислители растворенных в воде веществ органической и неорганической природы [2]. Радикалы OH могут образовываться и в результате темновых процессов—при взаимодействии ионов металлов в восстановленной форме, в частности, ионов Cu^{+2} , Fe^{+2} или других доноров электрона с H_2O_2 .

С целью установления реакционной способности OH в отношении производных пиразолонов было изучено влияние их на скорость обесцвечивания красителя паранитрозодиметиланилина (ПНДМА) при фотолизе H_2O_2 в дистиллированной воде. Для оценки реакционной способности производных пиразолонов в отношении O_2^- (HO_2) было изучено их влияние на кинетику каталитического разложения H_2O_2 при ее высоких концентрациях. Часть опытов по фотолизу H_2O_2 проводили в присутствии формиат-иона и следили за трансформацией указанных соединений [3].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взяты соединения: фенилгидразон 3,3-диметил-5-оксопиразолидин-2-карбальдегида (препарат A_2^2 -57), оксалат 3-метил-4-бутил-4-(2'-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-она (препарат ВАС-229), 3-метил-4-(2'-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-он (препарат ВАС-195), обладающие антимикробной активностью и стимулирующие развитие рыб.

Реакционную способность указанных соединений в отношении OH изучали, применяя в качестве конкурентного акцептора OH ПНДМА [4]. Иницирование OH осуществляли фотолизом H_2O_2 (10^{-3} моль/л) под действием УФ света $\lambda=313$ нм. Скорость иницирования OH измеряли по скорости обесцвечивания ПНДМА в дистиллированной воде.

Реакционную способность ВАС-229, ВАС-195 с супероксидным радикалом изучали методом газометрического анализа—по влиянию добавок этих соединений на скорость каталитического разложения H_2O_2 при высоких ($\sim 1\text{M}$) концентрациях, $\text{pH}=7$ (0,1 М фосфатный буфер) [5]. Фотолиз H_2O_2 осуществляется на длине волны $\lambda=313$ нм (фильтр БС-3).

Информация о реакционной способности A_2^2 -57 в отношении O_2^- (HO_2) была получена на основе спектрофотометрических измерений при фотолизе H_2O_2 в присутствии формиат-иона (0,3—0,1 моль/л).

Результаты и обсуждение

Препараты ВАС-229 и ВАС-195 в слабокислой водной среде неактивны в отношении OH , что, по-видимому, связано с нахождением их в этих условиях в протонированной форме. Поэтому измерения проводили при $\text{pH}=9$.

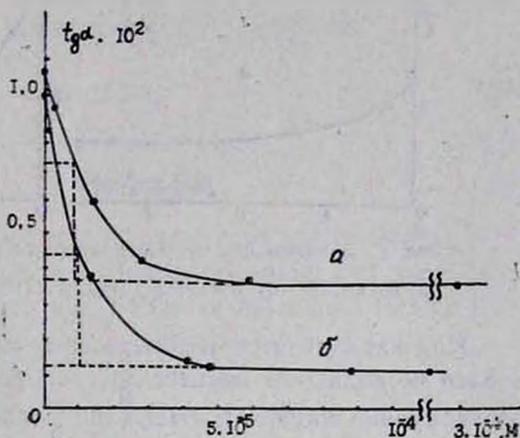
Оказалось, что в неионизованной форме изучаемые соединения обладают высокой реакционной способностью в отношении OH . Константы скорости рассчитывали по уравнению и из данных рис. 1:

$$K_{\text{OH}+\text{P}} = 1,25 \cdot 10^{10} \frac{[\text{ПНДМА}]}{[\text{P}]} \cdot \left(\frac{W_1}{W_2} - 1 \right), \quad (6)$$

где $1,25 \cdot 10^{10}$ —константа скорости взаимодействия ОН с ПНДМА, $[\text{P}]$ —концентрация пиразолона, W_1 и W_2 —скорости обесцвечивания ПНДМА в дистиллированной воде и в присутствии P, соответственно.

Для А²-57 $K_{\text{OH}+\text{P}} = 1,01 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а для ВАС-195 (при рН=9) $K_{\text{OH}+\text{P}} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Рис. 1. Зависимость скорости обесцвечивания ПНДМА (в относительных единицах) от концентрации: а) А²-57, б) ВАС-19. $[\text{ПНДМА}]_0 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$.



Тот факт, что при высоких концентрациях добавок А²-57 ($\sim 10^{-4}\text{M}$) и ВАС-195 ($\sim 10^{-4}\text{M}$) скорость обесцвечивания ПНДМА не уменьшается до нуля, свидетельствует о регенерации ОН при последующих превращениях вторичных радикалов, образованных в результате взаимодействия ОН с исходными веществами [4].

Поскольку при высоких концентрациях производных пиразолонов скорость обесцвечивания ПНДМА не зависит от присутствия кислорода воздуха (были проведены опыты в атмосфере аргона марки «ос. ч.»), регенерация ОН возникает, по-видимому, при взаимодействии вторичных радикалов этих соединений с примесями ионов металлов и H_2O_2 . Другими словами, радикалы производных пиразолонов обладают выраженными восстановительными свойствами и легко окисляются до продуктов двухэлектронного окисления.

При фотоллизе ВАС-229 при рН=9 обнаружено увеличение скорости обесцвечивания ПНДМА при низких концентрациях этого соединения и торможение процесса—при высоких. Таким образом, ВАС-229 обладает двойственной функцией. Поскольку единственным существенным отличием ВАС-229 от ВАС-195 является присутствие у первого оксалатной группы, то можно предположить, что в щелочной среде фотоллиз этой группы приводит к дополнительному инициированию ОН. Реакционная способность пиразолона ВАС-229 в отношении ОН, по-видимому, такая же высокая, как и ВАС-195. Представляет интерес в дальнейшем изучить механизм инициирования ОН при фотоллизе ВАС-229 более детально.

На рис. 2 приведены данные по влиянию концентраций ВАС-229 и ВАС-195 на скорость газовой выделения. Опыты проводили при 50°. В качестве катализаторов использованы добавки ионов меди. Как установлено в работе [4], радикально-цепной механизм разложения H_2O_2 при высоких концентрациях H_2O_2 в нейтральных водных растворах осуществляется только в присутствии меди, причем длина цепи невелика.

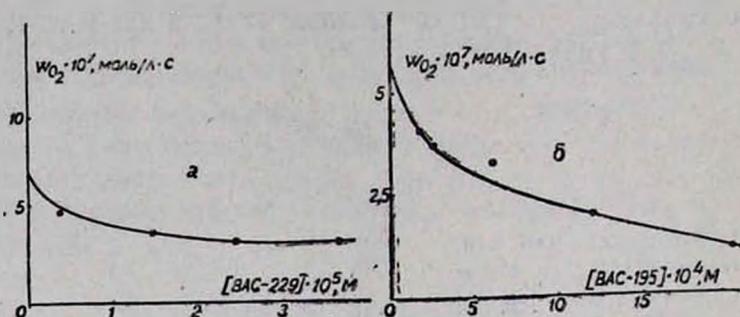


Рис. 2. Зависимость скорости газовой выделения W_{O_2} от концентрации: а) ВАС-229. б) ВАС-195. $[H_2O_2] = 1$ М, $pH = 9$, $[Cu^{+2}] = 10^{-5}$ М

При каталитическом разложении H_2O_2 вклад в выделение O_2 обусловлен несколькими процессами, основными из которых являются диспропорционирование $O_2^-(HO_2)$ по реакции (1), приводящее к обрыву цепи, и продолжение цепи за счет взаимодействия O_2^- с Cu^{+2} по реакции (2).

Измеряемым параметром служит скорость газовой выделения (W_{O_2}):

$$W_{O_2} = k_1 [O_2^-]^2 = k_2 [O_2^-] [Cu^{+2}]. \quad (7)$$

В присутствии акцепторов радикалов OH , O_2^- скорость выделения O_2 уменьшается за счет уменьшения длины цепи в процессе разложения H_2O_2 . При этом обрыв цепи может быть обусловлен взаимодействием акцептора либо с OH , либо с O_2^- . В первом случае при увеличении концентрации акцептора процесс становится нецепным и скорость газовой выделения определяется скоростью инициирования радикалов O_2^- . Во втором случае с ростом концентрации акцептора скорость газовой выделения уменьшается до нуля. Соответственно в условиях рис. 2 влияние малых добавок ВАС-195 и ВАС-229 может быть обусловлено взаимодействием их с OH .

О реакционной способности этих соединений в отношении O_2^- -радикалов можно судить по влиянию больших концентраций. Как следует из рис. 2, соединение ВАС-229 с O_2^- не взаимодействует (скорость газовой выделения не уменьшается до нуля). Реакционную способность ВАС-195 можно оценить по величине полуэффекта второй «фазы» зависимости W_{O_2} от добавок этого соединения $[P]_{0.5} \approx 1,2 \cdot 10^{-8}$ М из соотношения

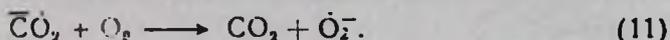
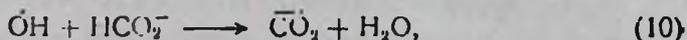
$$k_{P, O_2^-} := \sqrt{2k_1 W_{I1}} / [P]_{0.5}, \quad (8)$$

где W_1 — экстраполированное к нулевой концентрации ВАС-195 значение W_0 , рис. 26, k_1 (рН = 9) = $6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ — константа скорости диспропорционирования $\dot{\text{O}}_2^-$ (HO_2). Из этого соотношения при 50° получается:

$$k_{\dot{\text{O}}_2^- + \text{P}} = 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}.$$

Для рН = 7, $k_1 = 6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и $k_{\dot{\text{O}}_2^- + \text{P}} = 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Продукт трансформации А²-57 окрашен, что позволяет следить за кинетикой реакции спектрофотометрически. В присутствии формиат-иона фотоллиз H_2O_2 приводит к образованию $\dot{\text{O}}_2^-$ -радикала:



В отсутствие добавок других акцепторов радикалов стационарная концентрация $\dot{\text{O}}_2^-$ определяется скоростью инициирования $\dot{\text{O}}\text{H}$ (измеряемый в тех же условиях в отсутствие HCO_2^- с помощью ПНДМА) и диспропорционированием $\dot{\text{O}}_2^-$ (HO_2)-радикалов:

$$[\dot{\text{O}}_2^-] = \sqrt{\frac{W_1}{2k_1}} \quad (12)$$

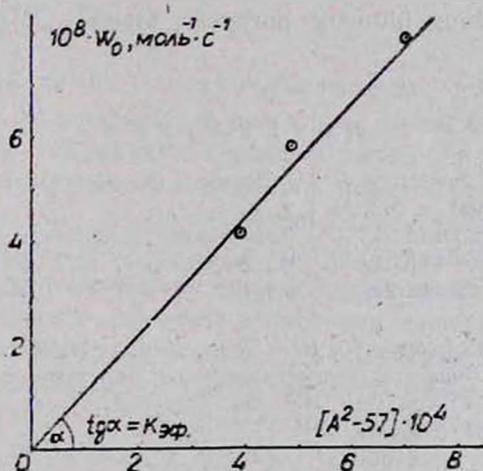


Рис. 3. Зависимость скорости окисления А²-57 при фотоллизе H_2O_2 в присутствии формиат-иона от концентрации А²-57.

Оказалось, что начальная скорость трансформации А²-57 не зависит от избытка формиат-иона (все радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$ трансформируются в $\dot{\text{O}}_2^-$) и пропорциональна концентрации вводимого А²-57 (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что А²-57 не перехватывает все $\dot{\text{O}}_2^-$ -радикалы, и их стационарная концентрация определяется выражением (12). Подставляя величины $W_1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $2k_1 = 1.2 \cdot 10^4$ (рН = 9) $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ в эффективную константу скорости

трансформации $A^2-57 - k_{\text{эф.}} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (рис. 3), находим для этого соединения величину $k_{\text{O}_2^- + P(25^\circ)} \approx 7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Указанным способом можно для каждого конкретного природного водоема оценить скорость радикального окисления этих соединений.

ՊԻՐԱԶՈՂՈՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՆ ԵՎ Օ₂⁻ ՀԱՆԴԵՊ

Գ. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ,
Ե. Վ. ՇՏԱՄ և Զ. Մ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ձկնարդյունաբերական նշանակություն ունեցող որոշ հազգեցած և շհազեցած պիրազոլոնների ռեակցիոնունակությունը ՕՆ և Օ₂⁻ հանդեպ:

REACTIVITY OF SOME PYRAZOLONE DERIVATIVES TOWARDS OH AND O₂⁻

G. P. PIROUMIAN, A. I. MARTIRIAN, Yu. I. SKOURLATOV,
E. V. SHTAMM and J. M. NALBANDIAN

The reactivity of saturated and unsaturated pyrazolone derivatives, designated for fishing industry purposes, towards OH and O₂⁻ has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шлотова Т. В., Калинин В. Б.— ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.
2. Пикаев А. К., Кобаки С. А.— Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М., Энергониздат, 1982, 200 с.
3. Blaiski V. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. I., Ross A. B.— J. Phys. chem., 1985, v. 14, p. 1041.
4. Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И.— ЖФХ, 1984, т. 58, № 10, с. 2358.
5. Шлотова Т. В.— Кинетика химических превращений загрязняющих веществ в природных водах и модельных системах. Автореферат дисс. на соиск уч. ст. канд. хим. наук, 1985, Кишинев.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АВТОКЛАВНОГО
РАСТВОРЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА И
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ПОРОДЫ—ТРЕПЕЛА
ФОКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ ТРЕПЕЛА

М. С. МОВСИСЯН, А. Ц. ГЕВОРКЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 V 1987

Исследовано растворение высококремнеземистой породы—трепела Фокинского месторождения в содо-каустической среде—в автоклавах с предварительным обжигом породы в смеси с кальцинированной содой в лабораторных условиях. Показано, что оптимальная степень извлечения диоксида кремния из породы в жидкую фазу достигается при следующих параметрах: содержание соды в смеси с породой—20—30% (по Na_2O) от общего количества диоксида кремния; температура обжига смеси 800°C ; продолжительность обжига 2 ч; автоклавная гидротермальная обработка обожженной смеси при 180°C в течение 2 ч; концентрация содо-каустико-кремнеземистого раствора: SiO_2 до 40 г/л, Na_2O до 80 г/л.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Ограниченность запасов высококачественных песков, развивающаяся потребность в производстве различных видов стекол и дальнейшее повышение интенсификации процесса варки в стекольной промышленности побудили ученых изыскать новые пути использования низкосортных природных кварцевых песков или высококремнеземистых пород для варки стекол, различных по составу и назначению.

В последние два десятилетия много исследовательских работ посвящено нетрадиционным способам подготовки стекольной шихты. К ним относятся: способ соосаждения [1, 2], получения гидротермальной шихты [3] и способ получения химически активированной шихты [4—6]. Шихты, полученные такими способами, обладают рядом достоинств, из которых отметим их высокую однородность, повышенную реакционную способность и низкотемпературное плавление. Получение вышеуказанных шихт основано на использовании щелочно-силикатных растворов или жидкого стекла. Сырьем для получения последних служат высококремнеземистые породы и сода (каустическая или кальцинированная), являющиеся основным компонентом силикатных стекол.

В настоящее время в качестве исходного сырья для получения щелочно-силикатных растворов сухим и гидротермальным способами в основном продолжают использовать природный кварцевый песок, содержащий до 98—99% SiO_2 и минимальное количество примесей [7, 8]. Одним из сырьевых источников для получения химически активи-

рованных шихт может служить трепел—порода осадочного происхождения.

Целью настоящей работы является исследование путей извлечения диоксида кремния из трепелов Фокинского месторождения с дальнейшим получением щелочно-силикатных растворов и использованием нерастворимого остатка, образовавшегося после фильтрации раствора.

Исследование проводилось двумя способами: гидротермальным и сухим. Сухой способ обжига трепела с кальцинированной содой [7] не дал положительных результатов, т. к. при повышенных температурах (свыше 1000°) происходит спекание породы и ее плавление с образованием труднорастворимой стекломассы. Гидротермальный способ обработки также не имел положительного исхода, т. к. при автоклавном растворении в концентрированных каустических растворах пропитывающая порода органика переходит в жидкую фазу, окрашивая силикатный раствор в черно-бурый цвет, и тем самым препятствует дальнейшей обработке этих растворов.

С целью выгорания органики и получения прозрачных растворов порода обжигалась при 900—1000° и только после этого проводилось ее автоклавное растворение. Помимо необходимости обжига породы для ликвидации органики, при гидротермальном способе обработки необходимо также превращение кальцинированной соды в каустическую. Эти дополнительные процессы приводят к осложнению технологии, поэтому возник вопрос о применении комбинированного метода обработки породы и изыскания путей наиболее полного растворения SiO_2 породы с одновременным улучшением фильтрующих свойств суспензий, полученных после растворения породы.

С целью снижения температуры обжига трепела и улучшения условий окисления органических примесей нами было предложено проводить обжиг породы в смеси с кальцинированной содой (Na_2CO_3) в температурном интервале 700—800°. Это позволяет также перевести часть кальцинированной соды в каустическую и одновременно снизить температуру автоклавного растворения от 200—240° до 180°.

Для исследований применяли трепел Фокинского месторождения. Состав трепела приведен в табл. 1. В табл. 2 приведен гранулометрический состав исходной породы, измельченной в шаровой мельнице.

Таблица 1

Химический состав исходной породы, %

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	ппи	Влага
76,60	2,2	4,5	4,4	1,0	0,4	5,9	3,3
77,88	1,63	4,0	5,6	2,7	0,9	6,9	3,8
77,35	2,75	5,8	5,24	1,2	0,83	6,78	3,7

Измельченная порода смешивалась с кальцинированной содой в различных соотношениях и подвергалась термообработке (обжигу) в муфельной печи при температуре 700—1000° в течение 2 ч.

Гидротермальную обработку спека в лабораторных условиях проводили в автоклаве емкостью 0,5 л при соотношении Ж : Т = 2,5 : 1. Состав исходного раствора подбирался таким образом, чтобы общее соотношение Na_2O , вносимого со спеком и раствором, и количество SiO_2 породы оставались одинаковыми.

Таблица 2

Гранулометрический состав измельченной породы						
Номер сита	0,315	0,16	0,1	0,063	0,05	менее 0,05
Остаток на сите, %	5,8	11,3	52	28,6	1,85	0,5

Была исследована зависимость степени выхода SiO_2 из породы в жидкую фазу от температуры обжига и от количества соды в содо-породовой смеси, подаваемой на обжиг. Результаты опытов приведены в табл. 3 и на рис. 1 и 2. Из данных опытов 1—4 табл. 3 видно, что с повышением температуры обжига выход SiO_2 из породы в жидкую фазу увеличивается незначительно, однако при этом сильно ухудшаются фильтрующие свойства полученной суспензии, поэтому оптимальной температурой обжига принято 800° , что видно и из рис. 1. При этом, как видно из данных опытов 5—8 и кривой рис. 2, оптимальным является содержание в содо-породовой смеси 20—30% соды (в пересчете на Na_2O) по количеству SiO_2 породы. Указанные параметры обеспечивают не только наилучший выход диоксида кремния из трепела, но и хорошую фильтрацию суспензии.

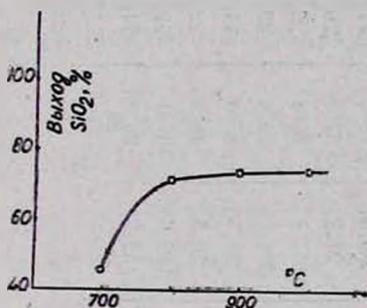


Рис. 1. Зависимость степени выхода SiO_2 породы в жидкую фазу от температуры.

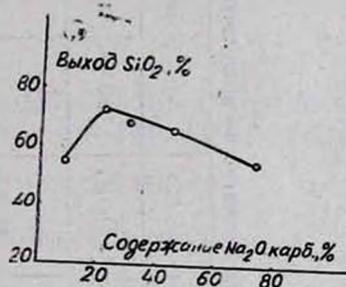


Рис. 2. Зависимость степени выхода SiO_2 породы от содержания соды в смеси с породой.

Исследовано также влияние содержания SiO_2 и Na_2O общ. в исходном растворе на процесс автоклавного растворения содо-породовой смеси. Из данных опытов 9—12 табл. 3 видно, что наилучшее растворение смеси достигается при концентрации исходного раствора: SiO_2 до 40 г/л и Na_2O общ. до 80 г/л. Средний химический состав нерастворимого остатка, полученного после фильтрации суспензии (масс. %): SiO_2 47,48; Al_2O_3 5,2; Fe_2O_3 3,2; CaO 8,2; MgO 1,69; Na_2O 17,82; K_2O 0,54; ппв 15,43. После соответствующей корректировки остаток может быть использован для шихты темно-зеленой стеклотары.

Результаты опытов по выщелачиванию спеков при температуре 180° и времени 2 ч

Таблица 3

№№ опы- тов	Состав фильтрата, г/л				Состав пром. воды, г/л				Выход SiO ₂ в жидкую фазу	Примечания
	SiO ₂	Na ₂ O _{общ.}	Na ₂ O _{квуст.}	Na ₂ O _{карб.}	SiO ₂	Na ₂ O _{общ.}	Na ₂ O _{квуст.}	Na ₂ O _{карб.}		
1	145,6	137,4	85,9	51,2	23,1	23,2	10,9	12,4	46,0	Температура обжига в опытах 1—4: 700, 800, 900, 1000°
2	165,7	135,0	93,0	41,85	27,5	22,5	14,7	7,75	72,9	
3	202,5	139,5	126,3	13,2	32,0	23,25	17,8	5,4	74,5	
4	196,5	127,9	113,9	13,95	24,5	20,9	16,3	4,65	76,6	
5	165,8	110,0	23,2	86,8	28,2	17,8	13,2	4,65	54,6	В опытах 5—8 использовалась сода в количестве (по Na ₂ O): 9, 31, 45, 72,5%
6	182,0	128,0	101,8	27,2	27,3	20,1	15,0	5,1	67,0	
7	102,5	117,4	50,0	67,4	16,8	22,1	8,1	14,0	55,0	Содержание SiO ₂ в исходном ра- створе: 23, 40, 60, 80 г/л (опыты 9—12)
8	106,1	174,4	58,1	116,25	18,6	27,1	11,6	15,5	50,3	
9	199,3	131,4	98,8	32,55	32,0	21,7	15,5	6,2	—	
10	216,5	135,6	116,2	29,5	35,3	22,5	17,3	5,4	66,8	
11	193,8	127,1	94,55	32,55	31,1	22,5	16,3	6,2	62,1	
12	196,9	117,4	84,1	33,3	35,55	21,7	11,95	7,75	58,4	

Таким образом, показано, что оптимальная степень извлечения SiO_2 и трепела Фокинского месторождения в жидкую фазу достигается при следующих параметрах: содержание соды в смеси с породой—20—30% (по Na_2O) от общего количества SiO_2 ; температура обжига смеси 800° ; продолжительность обжига 2 ч; автоклавная гидротермальная обработка обожженной смеси при 180° в течение 2 ч; концентрация исходного раствора: SiO_2 до 40 и Na_2O общ. до 80 г/л.

ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ԵՎ ԲԱՐՁՐ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՑՈՒԿԻՆԻ
ՏՐԵՊԵԼԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐԻ ԱՎՏՈԿԼԱՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

I. ՏՐԵՊԵԼԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ.

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Ա. Յ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Օ. Վ. ԿՐԻՊՈՐՅԱՆ

Կատարված է բարձր սիլիկահող պարունակող Ցոկինի տրեպելային հանքի լուծման հետազոտումը լաբորատոր պայմաններում սողա-կաուստիկային միջավայրում, ավտոկլավում հանքի և կալցինացված սողայի խառնուրդի նախնական թրծումով:

Ցույց է տրված, որ հանքի միջից սիլիցիումի երկօքսիդի դուրս կորզման օպտիմալ աստիճանը հեղուկ ֆազա հասնում է հետևյալ պարամետրերի դեպքում. սողայի բանակությունը հանքի խառնուրդում սիլիցիումի երկօքսիդի բնդհանուր քանակության համեմատ 20+30% (Na_2O -ով), խառնուրդի թրծման ջերմաստիճանը 800° , թրծման տևողությունը 2 ժամ, թրծված խառնուրդի ավտոկլավային մշակումը կատարվում է 180° -ում, 2 ժամ տևողությամբ, սիլիկահող-սողա-կաուստիկային լուծույթի բաղադրությունը՝ SiO_2 մինչև 40 գ/լ, Na_2O ընդհանուր-մինչև 80 գ/լ:

A STUDY OF AUTOCLAVE SOLUTION PROCESSES OF QUARTZ SAND AND HIGH SILICA TRIPOLI ROCK OF PHOKIN DEPOSIT

I. A STUDY OF TRIPOLI SOLUTION CONDITIONS

M. S. MOVSESIAN, A. Ts. GEVORKIAN and O. V. GRIGORIAN

A study of solution processes of high silica tripoli rock of Phokin deposit has been carried out in autoclave on preliminary calcined samples of the rock in a mixture with calcined soda in soda—caustic medium.

It has been shown that the highest degree of silica extraction from the rock has been achieved at the following parameters [of the system: soda content in the mixture 20—30% (in reference to Na_2O), calculating on total amount of silica: the temperature of calcination of the mixture 800°C ; the period of calcination 2 hour; the autoclave hydrothermal treatment of the calcined mixture is carried out at 180°C in 2 h period of time; the concentration of soda—caustic—silica solution: SiO_2 up to 40 g/l, Na_2O total up to 80 g/l.

1. Roy R. — J. Am. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 6, p. 344.
2. Отчет Белорусского технологического института, в сб.: НИР и ОКР химии и хим. технологии, 1981, № 8, с. 13.
3. Мелкоян Г. С. — Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горячих пород и продуктов их переработки, Ереван, Аястан, 1977.
4. Авт. свид. 983082 (1982), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М., Панкова Н. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 47.
5. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С. — Бюлл. изобр. 1984, № 45.
6. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М. — Бюлл. изобр. 1986, № 33.
7. Григорьев П. Н. — Растворимое стекло. М., Наука, 1956.
8. Манвелян М. Г. — В сб.: Труды Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, НТИ СХ Арм. ССР, 1964, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 82—87 (1989 г.)

УДК 661.183.1+549.01 (479.25)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

1. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. Б. МУРАДЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1987

Изучен процесс синтеза гидросиликатов кальция на основе взаимодействия клиноптилолита Ноемберянского месторождения Арм. ССР и известкового молока в гидротермальных условиях при $\text{CaO/SiO}_2 = (0,1 \div 3) : 1$.

Исследовано влияние температуры, продолжительности опыта, дисперсности исходного цеолита, мольного соотношения TaO/SiO_2 на ход синтеза.

Установлено, что в этих условиях синтезируются тонкодисперсные гидросиликаты кальция с средним размером частиц 3—10 мкм, насыпным весом 0,1—0,22 г/см³, удельной поверхностью по БЭТ (Kr) $S = 80—44,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и водопоглощением 77—84,5%.

Рис. 4, табл. 4, библиографических ссылок 11.

Тонкодисперсные гидросиликаты кальция используют в народном хозяйстве в качестве адсорбентов [1], наполнителей [2, 3], изоляционного материала [4], а безводный силикат кальция—волластонит и кальциймагнийсодержащий силикат—диопсид—в бумажной, керамической промышленности, в пластмассах и др. [5].

В работе [6] нами была показана возможность получения гидросиликатов на основе кремнеземсодержащего минерального сырья Армении.

В данной работе приводятся результаты исследования условий синтеза гидросиликатов кальция взаимодействием клиноптилолита Ноем-

берянского месторождения АрмССР и извести Араратского месторождения, полученной, обжигом.

Природные цеолиты Закавказья, имеющие туфогенноосадочное происхождение, представляют собой преимущественно клиноптилолит с довольно высоким содержанием минерала в породе. Хим. состав исходного клиноптилолита, масс. %: SiO_2 —67,2; Al_2O_3 —13,02; CaO —4,9; Fe_2O_3 —1,02; R_2O —1,45; ппп—11,25. Результаты исследований взаимодействия клиноптилолита с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях приведены в работе [7], взаимодействие же с гидроксидом кальция практически не изучено [8].

Экспериментальная часть

Методика приготовления исходных компонентов следующая: цеолит предварительно измельчали в шаровой мельнице и пропускали через сито 01. Раствор известкового молока имел концентрацию 200 г/л. Опыты проводили в автоклаве, снабженном мешалкой (240 об/мин), емкостью 0,5 и 25 л. Полученная пульпа фильтровалась под вакуумом, осадок высушивался при $t=105^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Определение свободного оксида кальция в осадке проводилось этилглицератным методом [9].

Для определения оптимальных условий опыта изучено влияние температуры, продолжительности, дисперсности и соотношения исходных компонентов на процесс взаимодействия.

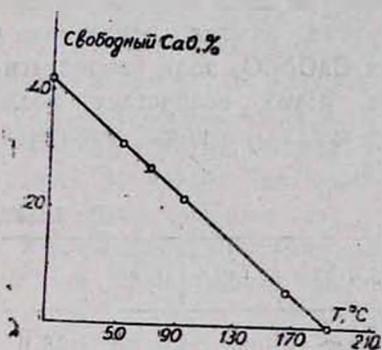


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от температуры.

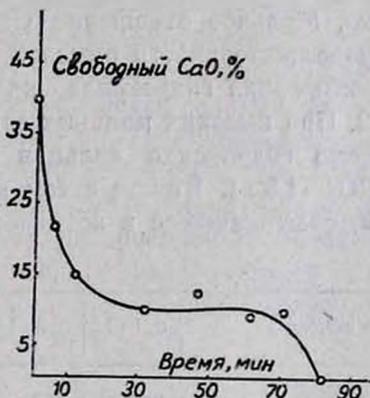


Рис. 2. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от продолжительности опыта.

Влияние температуры на ход процесса. Как следует из экспериментальных данных (рис. 1), при отношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$, продолжительности опыта 2 ч и $\text{Ж}:\text{T}=10:1$ с увеличением температуры количество свободного (непрореагировавшего) гидроксида кальция уменьшается прямолинейно, и уже при 190° практически весь гидроксид кальция оказывается связанным кремнеземом цеолита.

Влияние продолжительности опыта на ход реакции. С увеличением продолжительности опыта (от 5 до 120 мин) уменьшается содер-

жание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке. Зависимость эта не прямолинейна и при $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ и $t = 220^\circ$ имеет вид, представленный на рис. 2.

Влияние дисперсности исходного цеолита на процесс синтеза. Исходный цеолит промывался через сита №№ 063, 032, 01 и 0063. Полученные фракции были использованы для опытов при мольном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$, температуре 220° , продолжительности опыта 2 ч и $\text{Ж} : \text{Т} = 12 : 1$.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что с уменьшением размеров частиц клиноптилолита уменьшается насыпной вес полученного продукта. Однако на скорость связывания гидроксида кальция в течение такого промежутка времени дисперсность цеолита не влияет. Во всех случаях за 2 ч при 220° успевает прореагировать весь гидроксид кальция, что подтверждается отсутствием $\text{CaO}_{\text{св}}$ в полученных осадках.

Таблица 1

№ сита	Отношение CaO/SiO_2	Температура, $^\circ\text{C}$	Время, ч	$\text{CaO}_{\text{св}}$, %	Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$
063	1:1	220	2	нет	0,22
032	1:1	220	2	нет	0,195
01	1:1	220	2	нет	0,107
0063	1:1	220	2	нет	0,1

Влияние мольного отношения CaO/SiO_2 в исходной смеси на ход реакции. Мольное отношение CaO/SiO_2 изменялось от 0,1:1 до 3:1 при продолжительности опыта 2 ч, температуре 220° . Данные по степени связывания гидроксида кальция в этих опытах приведены в табл. 2. При высоких мольных отношениях CaO/SiO_2 доля непрореагировавшего гидроксида кальция в осадке резко возрастает после $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5 : 1$. Вместе с тем в раствор переходят ионы алюминия, железа, содержащиеся в исходном цеолите.

Таблица 2

CaO/SiO_2	0,1:1	0,3:1	0,6:1	0,8:1	1:1	1,5:1	3:1
$\text{CaO}_{\text{св}}$	нет	нет	нет	нет	нет	1,3	18,8
Температура, $^\circ\text{C}$	220	220	220	220	220	220	220
Время, ч	2	2	2	2	2	2	2
Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$	0,28	0,15	0,17	0,13	0,1	0,18	0,36
Влага, %	77,0	78,0	76,0	82,0	83,1	84,5	86,5

На рис. 3 приведены полные изотермы адсорбции CH_3OH , снятые при $t = 25^\circ$, $P/P_0 = 0,1$ и рассчитанные из них кривые распределения объема пор по диаметрам для образцов гидросиликатов кальция, полученных при соотношениях $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (1 \div 1,5) : 1$. Как видно из рисунка, полученные гидросиликаты относятся к макропористым адсорбентам II типа по классификации Киселева [10] (носители поло-

жительных зарядов в виде кислотных центров и обменных катионов). В случае $C:S=1$ (образец 1) образуется менее однородная структура пор $d=100-2000 \text{ \AA}$ ($d_{\text{эф.}} \approx 250 \text{ \AA}$) и $V_{\text{пор}} \approx 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$. Образец гидросиликата кальция, полученный при $C/S=1,5$ (образец 2), характеризуется однородномикропористой структурой — $d=100-800 \text{ \AA}$ ($d_{\text{эф.}} = 500 \text{ \AA}$), $V_{\text{пор}} = 0,64 \text{ см}^3/\text{г}$.

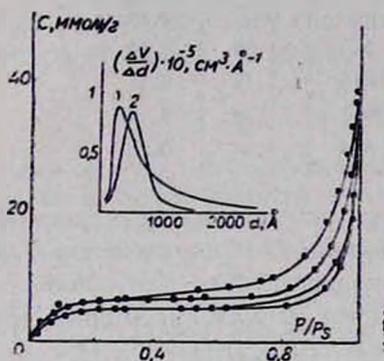


Рис. 3. Полные изотермы адсорбции CH_3OH и кривые распределения объема пор по диаметрам для гидросиликатов: 1 — $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$; 2 — $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5:1$.

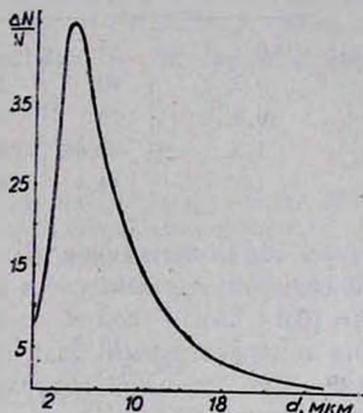


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для гидросиликата с $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$.

В табл. 4 средний объем пор найден «эксикаторным» способом по поглощению паров бензола до насыщения (образец предварительно высушивался до постоянного веса при 200°). Для разделения полидисперсной системы на составляющие ее фракции проведен седиментационный анализ по методике, разработанной в ИРЕА [11]. Фракции изучались при времени осаждения 2, 4, 6, 10, 20, 120 мин и 24 ч. Распределение частиц по размерам для гидросиликата $C/S=1$ дано на рис. 4.

Кривые распределения количества частиц различных фракций осаждения располагаются под общей кривой, представленной на рис. 4. Как следует из рисунка, основная масса частиц имеет размер от 3 до 10 мкм. Эффективный размер частиц — 6 мкм.

Таблица 3.

Химический состав полученных гидротетрагидросиликатов кальция

Отношение CaO/SiO_2	Химический анализ, %							прочее
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	ппп	
0,1:1	57,86	10,5	11,7	2,1	1,75	0,85	14,08	0,86
0,3:1	47,70	21,35	9,05	2,06	1,65	0,9	13,64	1,65
0,6:1	43,02	31,5	5,73	2,06	1,80	0,8	13,3	1,3
0,8:1	38,91	34,65	6,12	1,02	1,5	0,9	16,1	0,8
1:1	34,77	39,25	5,73	2,04	1,58	0,93	13,98	1,72
1,5:1	29,74	46,65	5,35	1,28	1,18	0,3	13,95	1,55
3:1	20,25	58,1	3,82	0,61	1,86	0,3	14,42	0,8

Текстуриные характеристики гидросиликатов кальция, полученных на основе клиноптилолита

CaO : SiO ₂	Величина уд. поверхности по адсорбции, м ² /г			Объем пор, с.м ³ /г	Объемный вес г/см ³
	криптон	метанол	вода		
0,1 : 1	58	—	—	0,53	0,28
0,3 : 1	80	230	555	1,39	0,15
0,6 : 1	79	351	645	1,19	0,17
1 : 1	49,6	303	997	1,04	0,10
1,5 : 1	44,4	152	354	0,64	0,18

Таким образом, установлено, что при взаимодействии клиноптилолита с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях при CaO : SiO₂ = (0,3 ÷ 1,5) : 1 получают тонкодисперсные гидросиликаты кальция с эффективным размером частиц 6 мкм, насыпным весом 0,1—0,22 г/см³, удельной поверхностью по БЭТ (Кг) = 80—44,5 м²/г и водопоглощением 77—84,5%.

ԿԼԻՆՈՊՏԻԼՈԼԻՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԻ ՓՈՆԵԱԿԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈՔՆԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ:

I. ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԿԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՕՊՏԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՄ:

Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Գ. Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների սինթեզի պրոցեսը կլինոպտիլոլիտի (Նոյեմբերյանի հանքավայր) և կրակաթի փոխազդեցությունից հիդրոթեքմալ պայմաններում:

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութի մանրության աստիճանի և CaO/SiO₂ մոլյար հարաբերության ազդեցությունը սինթեզի ընթացքի վրա:

Հաստատված է, որ սինթեզի նշված պայմաններում առաջանում են կալցիումի հիդրոսիլիկատներ CaO/SiO₂ = 0,1 ÷ 1 հարաբերությամբ, որոնց մասնիկների միջին մեծությունը կազմում է 3—10 միկրոն, տեսակարար մակերեսը ըստ ԲէՏ-ի (Кг) 80—44, 1 մ²/գ, ջրապարունակությունը 77—84% թավալային կշիռը 0,1—0,22 գ/սմ³:

A STUDY OF INTERACTION OF CLINOPTILOLLITE WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

I. DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR CALCIUM HYDROSILICATES SYNTHESIS

A. B. MOURADIAN, O. V. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN
and G. O. GRIGORIAN

A process of calcium hydrosilicates synthesis by interaction of clinoptilolite of Noyemberian deposit in Armenian SSR with milk lime

under hydrothermal conditions at $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (0,1 + 3) : 1$ ratio has been studied.

The influence of temperature duration of the experiment, dispersity of the starting zeolite, as well as molar ratio of CaO/SiO_2 on the process has been studied.

It has been established that under those conditions the fine dispersed calcium hydrosilicate with the size of particles 3—10 m , volume weight 0,1—0,22 g/cm^3 , characteristic surface $S = 80—44 m^2/g$ and water sorption 77—84,5% is formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Кириянов Н. А.* — Сорбция ионных и молекулярных продуктов метаболизма из биологических жидкостей силикатными сорбентами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, М., МХТИ им. Менделеева, 1983, с. 65.
2. [Обзор фирмы „Клайн“ по наполнителям] — Amer. Paint of Coat. J., 1977, v. 62 № 7, p. 12.
3. *Forger Gary* — Plast World, 1980, v. 38, № 8, p. 61.
4. *Kahol V.* — Chem. Age of India, 1975, v. 26, № 4, p. 285.
5. *Волластонит* — Под ред. В. П. Петрова, М., Наука, 1982.
6. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
7. *Гогошвили В. Г., Хундадзе А. Г., Амирханова Н. Г.* — Клинноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клинноптилолита, Тбилиси, 2—4 ноября, 1975, с. 75.
8. За явка Японии № 53—106400, 15J1 (COI в 33/24) 1978/Вада Такзакп, Адзума-Томисабуро—РЖХ, 1979, 17М222П.
9. *Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* — Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
10. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 40.
11. *Оглоблина И. П., Макеев В. Я., Сакадынский К. И., Бараник И. Д.* — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М., Наука, 1978, с. 159.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 87—92 (1989 г.)

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —АЦЕТОН—ГЕКСАН

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Пятигорский фармацевтический институт

Поступило 12 IV 1988

Установлено влияние величины pH водного раствора электролита на химический состав равновесных фаз трехфазной экстракционной системы (ТЭС) 2,4 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —ацетон—гексан. Изучено распределение органических веществ—1-нафтола, 2-нафтола, фенола, резорцина, пирогаллола, 8-оксихинолина и 2,5-динитрофенола—между тремя жидкими фазами.

Произведена количественная оценка процессов экстракции органических соединений в трехфазной системе посредством коэффициентов распределения D_I , D_{II} , D_{III} и D_A .

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований [1, 2] в области трехфазной жидкостной экстракции органическими растворителями.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Ацетон и гексан очищали по методике [3].

В работе использовались $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ («х. ч.»), NaOH (х. ч.), H_2SO_4 («х. ч.»). Все исследования проводились при температуре 20 ± 2 .

Методика эксперимента. При изучении влияния pH на химический состав равновесных фаз в делительную воронку емкостью 50 мл вводили 12 мл 2,0 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1—2,0 мл раствора серной кислоты (1 : 3) или 10 М раствора едкого натра для создания необходимого значения pH, дист. воду до объема 14 мл, 8,5 мл ацетона и 7,5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения и стабилизации (5 мин) фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл. Эксперимент состоял из двух параллельных серий. В одной из них определяли содержание воды в фазах II и III, титруя воду по методу Фишера [4], а во второй серии опытов, проводившихся в аналогичных условиях,—содержание в этих фазах гексана, используя методику, описанную в работе [5]. Количество ацетона в каждой фазе ТЭС определяли по разности.

При изучении распределения органических веществ в трехфазной системе в делительную воронку емкостью 50 мл вводили 12 мл 2,0 М водного раствора сульфата аммония, 1 мл водного раствора определенного органического вещества, 0,1—1,0 мл раствора серной кислоты (1 : 3) или 10 М раствора едкого натра для создания необходимого значения pH, дист. воду до объема 14 мл, 8,5 мл ацетона и 7,5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения (5 мин) фазы разделяли. В водном растворе определяли pH (иономер ЭВ—74).

Содержание органических веществ (фенолов, нафтолов, 8-оксихинолина) после распределения в ТЭС определяли фотометрическим методом с 4-аминоантипиринсом [6] на приборе СФ—26; анализировались водная и ацетоновая фазы. Содержание вещества в фазе гексана находили по разности.

Результаты и их обсуждение

Представленная на рисунке диаграмма отражает зависимость химического состава фаз ТЭС: 2,4 М водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан от кислотности водного раствора. Из этого рисунка следует, что в сильнокислой области, т. е. при pH 1,8 и ниже, трехфазного расслоения не происходит. В этих условиях в равновесии находятся две фазы. В интервале pH 2,5—7,5 ТЭС заметных изменений не претерпе-

вадет: практически не меняются ни объемы равновесных фаз, ни их химический состав. Дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению объема водной фазы и росту объема средней фазы. При этом в средней фазе уменьшается относительное содержание ацетона и увеличивается процентное содержание воды. Что же касается водной фазы, то уменьшение ее объема приводит к росту концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в ней. При рН 9,0 концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водном растворе достигает своего критического значения и, если повышать рН и дальше, происходит высаливание сульфата аммония из пересыщенного водного раствора.

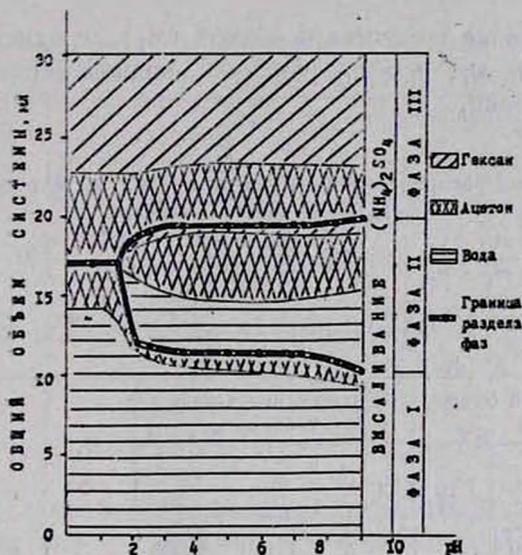


Рис. Зависимость химического состава равновесных фаз ТЭС: 2,4 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — ацетон — гексан от рН водного раствора. Исходные объемы, мл: H_2O — 14; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ — 8,5; C_6H_{14} — 7,5. Время контактирования фаз 5 мин.

Химический состав равновесных фаз необходимо знать для объяснения и, что несомненно более важно, прогнозирования распределения органических веществ в ТЭС.

Важной характеристикой, количественно описывающей экстракцию органических веществ, является коэффициент распределения (D). В классической двухфазной системе коэффициент распределения представляет собой отношение количества вещества, перешедшего в органическую фазу (m_0) к количеству вещества, оставшемуся в водной фазе (m_1):

$$D = \frac{m_0}{m_1} \cdot \frac{v_1}{v_0}, \quad (1)$$

где v_1 и v_0 — соответственно объемы водной и органической фаз.

По аналогии с двухфазной системой мы предлагаем вычислять следующие коэффициенты распределения в трехфазной системе:

$$D_I = \frac{m_{II}}{m_I} \cdot \frac{v_I}{v_{II}}, \quad (2)$$

$$D_{II} = \frac{m_{III}}{m_I} \cdot \frac{v_{III}}{v_I}, \quad (3)$$

$$D_{III} = \frac{m_{III}}{m_{II}} \cdot \frac{v_{II}}{v_{III}}, \quad (4)$$

$$D_n = \frac{(m_{II} + m_{III})}{m_I} \cdot \frac{v_I}{(v_{II} + v_{III})}, \quad (5)$$

где m — содержание вещества в водной (m_I), средней (m_{II}) и верхней фазах (m_{III}); v_I, v_{II}, v_{III} — объемы водной, средней и верхней фаз, соответственно.

Таблица 1

Коэффициенты распределения 1-нафтола в ТЭС: 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$ — ацетон — гексан.

$$D_I = \frac{m_{II}}{m_I} \cdot \frac{v_I}{v_{II}}, \quad D_{II} = \frac{m_{III}}{m_I} \cdot \frac{v_I}{v_{III}}, \quad D_{III} = \frac{m_{III}}{m_{II}} \cdot \frac{v_{II}}{v_{III}},$$

$$D_n = \frac{(m_{II} + m_{III})}{m_I} \cdot \frac{v_I}{(v_{II} + v_{III})} \quad pH_{эк} \ 4,10-9,32$$

pH _{эк}	Равновесный объем, мл			Содержание 1-нафтола, мг			D _I	D _{II}	D _{III}	D _n
	v _I	v _{II}	v _{III}	m _I · 10 ²	m _{II}	m _{III}				
4,27	10,0	9,9	10,1	1,5	1,160	1,325	78,1	87,5	1,12	82,8
4,55	10,1	9,6	10,3	1,7	1,115	1,369	69,0	79,0	1,14	74,2
6,72	10,2	9,7	10,1	1,6	1,198	1,286	78,7	81,2	1,03	80,0
7,51	10,3	9,6	10,1	1,4	1,112	1,374	84,8	86,8	1,02	92,2
9,32	9,3	10,6	10,2	1,5	1,179	1,306	68,9	79,0	1,15	73,2
4,10	22,0	8,7	9,3	4,0	0,722	1,738	46,7	101,8	2,18	44,6
4,55	22,0	8,6	9,4	3,5	0,734	1,731	53,7	115,8	2,16	51,2
5,41	22,1	8,4	9,5	3,5	0,748	1,717	56,2	114,1	2,03	51,7
6,25	22,0	8,5	9,5	3,2	0,756	1,711	61,2	123,8	2,02	56,1
4,25	45,2	7,3	7,0	14,3	0,602	1,755	26,1	79,3	3,04	52,1
4,59	46,0	7,3	9,6	17,0	0,510	1,820	19,0	51,3	2,70	37,4
6,48	46,3	5,9	9,6	14,2	0,548	1,810	30,1	60,4	2,01	48,9
7,48	45,5	8,0	9,5	14,3	0,773	1,588	30,7	53,2	1,73	42,0
8,16	44,6	8,6	9,5	13,0	0,633	1,737	25,3	62,7	2,48	44,9

Нами рассчитаны коэффициенты распределения 1-нафтола в трехфазной системе с примерно равными объемами равновесных фаз и в случае превышения объема водной фазы над объемами органических фаз. Эти данные представлены в табл. 1, из которой видно, что коэффициенты распределения органических веществ в ТЭС зависят от соотношения объемов равновесных фаз, что хорошо коррелирует с тради-

ционными двухфазными системами. Это нетрудно объяснить, приняв во внимание тот факт, что химический состав фаз при изменении соотношения их объемов также меняется. Например, с ростом соотношения $V_I : V_{II}$ коэффициент распределения 1-нафтола (D_I) уменьшается. Причиной этому является увеличение растворимости ацетона в водном растворе с увеличением его объема. Аналогичные изменения наблюдаются и с коэффициентом гидрофобности 1-нафтола (D_h). Рост объема водной фазы по сравнению с объемом верхней (гексановой) приводит вначале к увеличению коэффициента D_{II} , а затем к его уменьшению, т. е. D_{II} проходит через максимум.

Таблица 2

Коэффициенты распределения фенолов и нафтолов в ТЭС: 2,4 М водный раствор $(NH_4)_2SO_4$ — ацетон—гексан. $pH_{эк} 4,50 \pm 0,10$

Название вещества	Соотношение объемов фаз	Коэффициенты распределения			
		D_I	D_{II}	D_{III}	D_h
Фенол	10,1:9,8:10,1	33,3	23,2	0,70	28,3
Резорцин	10,1:9,8:10,1	54,0	2,2	0,04	27,7
Пирогаллол	10,1:9,7:10,2	7,9	—	—	7,9
2,5-Динитрофенол	10,2:9,6:10,2	16,3	—	—	16,3
1-Нафтол	10,2:9,7:10,1	69,0	79,0	1,14	77,2
2-Нафтол	10,2:9,6:10,2	63,8	53,1	0,83	77,5
8-С ксикинолин	10,5:9,1:10,4	9,0	3,8	0,42	6,2

В табл. 2 представлены коэффициенты распределения некоторых фенолов и нафтолов при условии, что объемы фаз ТЭС примерно равны. Прочерки в таблице означают, что пирагаллол и 2,5-динитрофенол практически не экстрагируются в среднюю и верхнюю фазы ТЭС. Фенол и резорцин, имея примерно равные коэффициенты гидрофобности (D_h), в то же время отличаются по своему экстракционному поведению. Резорцин лишь незначительно экстрагируется в фазу III, практически полностью переходит в среднюю фазу. Фенол примерно поровну распределяется между средней и верхней фазами; 1-нафтол более полно извлекается из водного раствора органическими растворителями, чем 2-нафтол, на что указывают все коэффициенты распределения. Но в отличие от 2-нафтола он лучше переходит в фазу III, чем в фазу II (соответствующие коэффициенты D_{III} у 1-нафтола—1,14, а у 2-нафтола—0,83).

ՈՐՈՇ ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆԱՖՏՈԼՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ՎԱՐՔԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑԹ $(NH_4)_2SO_4$ -ԱՅՅԵՏՈՆ-ՀԵՔՍԱՆ ԵՌԱՅԱԶ ԶԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Վ. Ա. ՅՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԿԱՐՆԵԿՈ Ա Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Հաստատված է էլեկտրոլիտի ջրային լուծույթի pH-ի մեծության ազդեցությունը 2,4 Մ $(NH_4)_2SO_4$ ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգի հավասարակշիռ ֆազի բիմիական բաղադրության վրա:

Ուսումնասիրված է օրգանական նյութերի (1-նաֆթոլ, 2-նաֆթոլ, ֆենոլ, ռեզորցին, պիրոգալոլ, 8-օքսիքինոլին, 2,5-դինիտրոֆենոլ) բաշխումը երեք հեղուկ ֆազերի միջև: Կատարված է եռաֆազ համակարգում օրգանական միացությունների էքստրակցիայի պրոցեսների քանակական գնահատումը բաշխման գործակիցների միջոցով:

EXTRACTIVE PROPERTIES OF SOME PHENOLS AND NAPHTHOLS IN THREE-PHASE SYSTEM AQUEOUS SOLUTION OF $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —ACETONE-HEXANE

V. A. FRANKOVSKIY, M. S. BONDARENKO and E. T. HOVHANNISSIAN

The influence of pH of aqueous solution of electrolyte on chemical composition of being in equilibrium phase of three-phase extractive system; 2,4 M aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —acetone-hexane has been established.

The distribution of organic compounds: 1-naphthol, 2-naphthol, resorcinol, pyrogallol, 8-hydroxyquinoline, 2,5-dinitro-phenol between three liquid phases has been studied.

The quantitative estimation of the extraction process of organic compounds in the three-phase system by means of distribution coefficients. D_1 , D_{II} , D_{III} , and D_h has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Алейнова А. П., Бондаренко М. С. — Укр. хим. ж., 1987, т. 53, № 8, с. 851.
2. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Бондаренко М. С. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 3, с. 511.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с.
4. Губен-Вейль — Методы органической химии. Методы анализа. Изд. 2-е. М., Химия, 1967, т. 2, с. 956.
5. Губен-Вейль — Методы органической химии. М., Госхимиздат, 1963, т. 2, с. 1032.
6. Ершов Б. П., Борисов Ф. Б. — Пластмассы, 1980, № 6, с. 66.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 92—99 (1989 г.)

УДК 546.18+546.19+543.432

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РОДАМИНА 6Ж С МОЛИБДЕНОВЫМИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ ФОСФОРА(V) И МЫШЬЯКА(V)

Ф. В. МИРЗОЯН и Н. П. САРКИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН
Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 IV 1987

Определены границы зон устойчивости и избирательного образования соединений родамин 6Ж (РЖ) с молибдофосфорной (МФК) и молибдомышьяковой (ММК) гетерополикислотами (ГПК). Установлены составы и химико-аналитические

характеристики комплексных ассоциатов. Разработаны высокочувствительные фотометрические методы определения $P(V)$ и $As(V)$.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 9.

В работе [1] было показано, что РЖ в растворах с pH 1,3—1,5 и $C_{MO} = 0,01$ М образует с МФК комплексный ассоциат, экстрагируемый метилпропилкетонем. Чувствительность реакции крайне низка: $\mathcal{E} = 1,5 \cdot 10^4$ в том случае, когда $\mathcal{E}_{РЖ} = 1 \cdot 10^5$. Состав ассоциата не установлен. Судя по значению \mathcal{E} , число ассоциированных катионов РЖ, приходящихся на одну молекулу ГПК, меньше единицы.

При использовании другого красителя того же ряда—родамина С (РС)—было показано, что замена экстракционного способа выделения продуктов реакции твердофазным способствует количественному выделению, резкому повышению контрастности реакций и эффективной основности ГПК [2, 3]. Благодаря этому стало возможным выделить и использовать комплексные ассоциаты с 5 (МФК) и 7 (ММК) ассоциированными катионами РС с исключительно высокими значениями \mathcal{E} : $6,25 \cdot 10^5$ и $8,8 \cdot 10^5$ [4, 5].

В настоящей работе способ твердофазного выделения использован для изучения реакций МФК и ММК с РЖ с целью установления зависимости составов и химико-аналитических характеристик полученных продуктов от природы ОК одного и того же ряда. Реакция ММК с РЖ изучается впервые.

Экспериментальная часть

Для исследования систем использовали спектрофотометр СФ-26, потенциометр рН-340 и центрифугу ОПн-3 (3000 об/мин, $\tau = 5$ мин). В работе применяли: 0,01 М исходные растворы $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и Na_3AsO_4 , стандартизированные гравиметрически и иодометрически, соответственно; 0,2 и 0,02 М растворы $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ «ч. д. а.», 0,1% раствор реагента РЖ «ч.»; растворы HCl , HNO_3 , H_2SO_4 «ос. ч.»; ацетон «ч. д. а.». Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Изучали возможности проведения реакций в среде различных кислот. Выяснилось, что HNO_3 , являющаяся наиболее пригодной для проведения реакций с РС, в данных системах неприменима из-за низкой контрастности реакций (одновременно выделяются простые соли РЖ при любых концентрациях компонентов). В сернокислых растворах возможно достичь высокой контрастности реакций, однако обеспечивающий их интервал кислотности узок. Лучшие результаты получаются в растворах HCl .

Влияние кислотности изучали при различной концентрации молибдена (VI). Осадки выделенных комплексных ассоциатов перед растворением в ацетоне несколько раз промывали 4—5 мл раствора HCl с такими pH , при которых выделялись соединения ГПК-РЖ. Промывка осадков повышает воспроизводимость результатов. Многократная промывка не снижает оптическую плотность исследуемых растворов, а перешедшие в твердую фазу следы изополимолибдатов РЖ удаляются полностью уже при первой промывке.

Область кислотности максимального образования соединений ГПК-РЖ определяется используемой концентрацией молибдена (VI) (рис. 1, 2). Из рисунков видно, что чувствительность каждой реакции не зависит от кислотности в широком интервале: рН 1,0 ÷ -0,4 (МФК-РЖ) и 0,8 ÷ -0,4 (ММК-РЖ). Чувствительность реакций очень высока: $\epsilon_{\text{МФК-РЖ}} = 5,5 \cdot 10^5$ и $\epsilon_{\text{ММК-РЖ}} = 8 \cdot 10^5$ и практически совпадает с чувствительностью соответствующих реакций РС в солянокислых средах [2, 3]. Видно также, что по сравнению с ранее описанной [1] чувствительность реакции МФК с РЖ повышается более чем в 35 раз. С другой стороны, для реакции РЖ с ММК она значительно превышает таковую для МФК, хотя, как известно, ГПК Р (V) и As (V) считаются аналогами. Причиной различия может быть различное число ассоциированных катионов РЖ в продуктах реакций. Некоторое изменение чувствительности обеих реакций наблюдается при $C_{\text{Mo}} < 1,2 \cdot 10^{-3}$ М, что, по-видимому, объясняется снижением выхода соединений ГПК-РЖ.

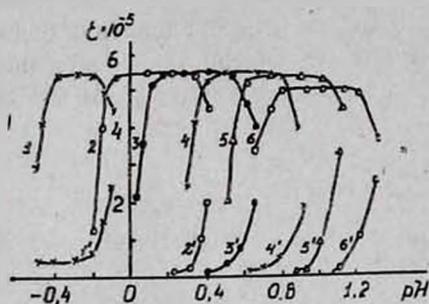


Рис. 1. Зависимости ϵ ацетоновых растворов соединений РЖ с МФК (1—6) и изополимслиблат-ионами (1'—6') от кислотности. $C_{\text{P(V)}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{РЖ}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Mo(VI)}} \cdot 10^3$ М: 1, 1'—76, 2, 2'—38, 3, 3'—19, 4, 4'—4,8, 5, 5'—2,4, 6, 6'—1,2.

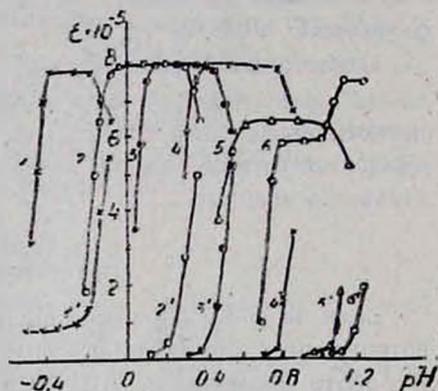


Рис. 2. Зависимости ϵ ацетоновых растворов соединений РЖ с ММК (1—6) и изополимслиблат-ионами (1'—6') от кислотности. $C_{\text{As(V)}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{РЖ}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Mo(VI)}} = 10^3$ М: 1, 1'—76, 2, 2'—38, 3, 3'—19, 4, 4'—4,8, 5, 5'—2,4, 6, 6'—1,2.

Сохранение значений ϵ каждого из соединений ГПК-РЖ в столь широком интервале кислотности свидетельствует о постоянстве его состава. Это подтверждается также изучением зависимости значений ϵ от концентрации РЖ при постоянной кислотности (рис. 3). Как видно из рисунка, максимальные и постоянные значения ϵ сохраняются при $C_{\text{РЖ}} = (0,8 + 6,0) \cdot 10^{-4}$ М (МФК) и $(1,0 + 6,0) \cdot 10^{-4}$ М (ММК). Особенно высокая контрастность реакции наблюдается в интервале $C_{\text{РЖ}} = (0,8 + 4,0) \cdot 10^{-4}$ М, где изополимолибдаты вовсе не выделяются (кр. 3).

Соотношение компонентов (РЖ и ГПК) в образующихся комплексных ассоциатах установлено методом изомолярных серий (рис. 4), поставленных при различной кислотности и суммарной концентрации.

компонентов. Экстремальные точки зависимостей оптическая плотность—состав раствора отвечают соотношениям компонентов, равным 5:1 (МФК) и 7:1 (ММК). Те же результаты получены методом насыщения (рис. 3) и анализом выделенных в оптимальных условиях твердофазных препаратов соединений РЖ-ГПК на содержание РЖ, Мо(VI) и Р(V) или As(V). Методики анализа приведены в [2, 3]. Р(V) и As(V) определяли фотометрически в виде соединений с роданином С [4, 5]. Результаты анализа сведены в табл. 1 и подтверждают данные методов изомолярных серий и насыщения.

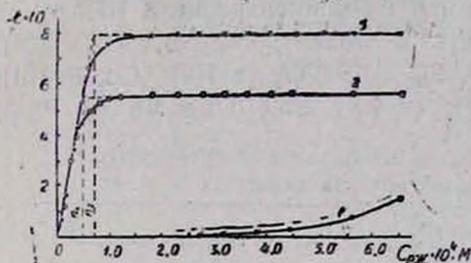


Рис. 3. Зависимости ϵ -ацетоновых растворов соединений РЖ с МФК (2), ММК (3) и изополимолибдат-ионами (1) от концентрации РЖ. $C_{P(V)} = C_{As(V)} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{Mo(VI)} = 0.02$ М, рН 0,2, $n_1 = 5$, $n_2 = 7$.

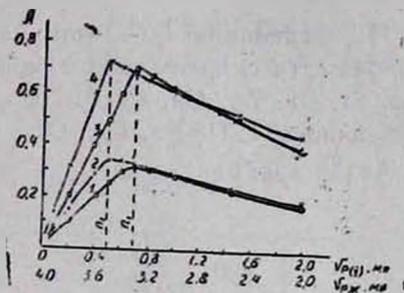


Рис. 4. Зависимость оптическая плотность—состав раствора для систем МФК—РЖ (1, 3) и ММК—РЖ (2, 4). $C_{Mo(VI)} = 0.02$ М, рН 0,2, $\sum(C_{ГПК} + C_{РЖ}) \cdot 10^5$ М, 1, 2—2,0, 3, 4—4,0; l , см: 1, 2—0,5, 3, 4—0,1. $n_1 = 5$, $n_2 = 7$.

Интересно, что выделенные соединения различаются и составом внутренней сферы: в случае Р(V) стабилизируется в виде соответствующей твердой фазы соединение на основе 10-МФК, а As(V)—12-ММК. Использование красителя того же ряда—родамина С, отличающегося заместителями у третичного атома азота и этерифицированного СООН-группой, стабилизировало соединения на основе 8-МФК и 10-ММК [2, 3]. Эти данные говорят о том, что состав твердофазных соединений, образующихся в системе ГПК-ОК, определяется природой как ОК, так и ГПК. Большое число ассоциированных катионов ОК в случае ММК, по всей вероятности, определяется большими размерами ММК, поскольку аналогичная закономерность была установлена и при использовании роданина С. Состав же внутренней координационной сферы для каждой ГПК определяется, по-видимому, только природой ОК, являясь результатом его избирательного взаимодействия с определенными формами ГПК, находящимися в равновесии. Это подтверждается данными по взаимодействию других красителей [6—9].

Были поставлены опыты по установлению возможностей применения соединений РЖ-ГПК для определения Р(V) и As(V) при C_{Mo} 0,02 М и рН 0,2. Зависимости значений относительного стандартного отклонения (Sr) от определяемых количеств Р(V) и As(V) приведены на рис. 5 ($n=16$). Пределы обнаружения (C_{min}) определены по 3S-критерию при $n=20$. Полученные результаты свидетельствуют о низком

пределе обнаружения P(V) и As(V) и применимости выделенных соединений для фотометрического определения указанных элементов со следующими метрологическими характеристиками, соответственно:

$$\varepsilon_{530} = 5,5 \cdot 10^5, \quad C_{\min} = 1 \text{ нг P(V)/мл}, \quad C_{\text{н}} = 3 \text{ нг P(V)/мл} (\text{Sr} = 0,3),$$

$$C_{\text{в}} = 0,62 \text{ мкг P(V)/мл} (\text{Sr} = 0,02);$$

$$\varepsilon_{530} = 8,0 \cdot 10^5, \quad C_{\min} = 1 \text{ нг As(V)/мл}, \quad C_{\text{н}} = 5 \text{ нг As(V)/мл} (\text{Sr} = 0,33),$$

$$C_{\text{в}} = 1,5 \text{ мкг As(V)/мл} (\text{Sr} = 0,02).$$

Определению P(V) или As(V) при их концентрации $3 \cdot 10^{-6}$ М не мешают (в скобках дается кратность в молях); $M_{\text{г}}$, В, Al ($n \cdot 10^5$), Са, Sr, Ва, Zn, Ga, Cr(III), Со, Ni, Si, V, ЭДТА ($n \cdot 10^4$), Cd, Fe(III), Ge, анионы $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_2O_4^{2-}$ ($n \cdot 10^3$), Sn (150) и Nb (8). P(V) и As(V) взаимно мешают.

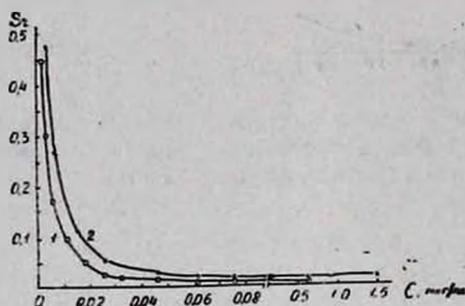


Рис. 5. Зависимости Sr от концентрации (C) P(V) (1) и As(V) (2).

$$C_{\text{Mo(VI)}} = 0,02 \text{ М}, \quad C_{\text{РЖ}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}, \quad \text{pH } 0,2.$$

На основании полученных данных разработаны методики фотометрического определения P(V) и As(V).

Выполнение определения. 1—2 мл испытуемого слабокислого раствора, содержащего P(V) или As(V), помещают в центрифужную пробирку, добавляют 1,2—1,3 мл 8 М HCl, вводят 1,0 мл 0,2 М Na_2MoO_4 , объем доводят водой до 9 мл, вводят 1 мл 0,1% раствора РЖ и перемешивают в течение 5 мин. Осадок отделяют 2-минутным центрифугированием, раствор декантируют (рН раствора $\sim 0,2$), осадок промывают в той же пробирке 4 мл раствора HCl с рН 0,2, снова центрифугируют в течение 5 мин. Раствор декантируют, осадок растворяют в той же пробирке в 10 мл ацетона и полученный раствор фотометрируют при 530 нм и толщине слоя 0,1 или 1,0 см, в зависимости от содержания P(V) или As(V). Одновременно в тех же условиях проводят холостой опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,05$ при $l = 1,0$ см). Содержание элемента определяют по градуировочному графику, полученному в аналогичных условиях для 0,03—6,2 P(V) и 0,05—15 мкг As(V).

Методики использованы для анализа различных реактивных препаратов (табл. 2, 3) без отделения от основы. Правильность результатов проверена методом введено-найдено.

Таблица 1

Результаты анализа препаратов соединений РЖ с МФК и ММК, выделенных при $C_{Mo} = 0,02$ М; $C_{РЖ} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М и рН 0,2 ($n=6$; $p=0,95$)

Концентрация при получении препарата, $M \times 10^5$		Найдено, моль $\times 10^7$			
Р (V)	As (V)	РЖ	Р (V)	As (V)	Mo (VI)
1,0	—	$5,00 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,01$	—	$9,96 \pm 0,07$
0,5	—	$2,50 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,01$	—	$5,13 \pm 0,08$
—	1,0	$7,00 \pm 0,05$	—	$0,97 \pm 0,01$	$12,19 \pm 0,14$
—	0,5	$3,53 \pm 0,05$	—	$0,50 \pm 0,01$	$6,18 \pm 0,03$

Таблица 2

Правильность результатов анализа на содержание фосфора. Проверка методом добавок. $n=6$; $p=0,95$

Объект анализа	m', g	Евдено Р (V), μg	Найдено Р (V), μg	$C \pm \delta, \mu g$
NH_4NO_3 „ч.“ ГОСТ 3761—65 (0,005% PO_4)	0,2800	—	0,44	$0,00 \pm 0,04$
		0,62	1,07	$0,63 \pm 0,04$
		1,24	1,65	$1,21 \pm 0,03$
		1,86	2,3	$1,89 \pm 0,04$
$NaNO_3$ „ч.“ ГОСТ 4168—66 (0,001% PO_4)	0,0400	—	9,31	$0,00 \pm 0,02$
		0,62	0,95	$0,64 \pm 0,05$
		1,24	1,57	$1,26 \pm 0,04$
		1,86	2,16	$1,85 \pm 0,05$
КСI „ч.“ ГОСТ 4234—69 (0,005% PO_4)	0,0400	—	0,57	$0,00 \pm 0,04$
		0,62	1,18	$0,61 \pm 0,05$
		1,24	1,81	$1,24 \pm 0,03$
		1,86	2,44	$1,87 \pm 0,06$
$KHSO_4$ „ч.“ ГОСТ 4223—65 (0,002% PO_4)	0,0900	—	0,59	$0,00 \pm 0,04$
		0,62	1,23	$0,64 \pm 0,06$
		1,24	1,81	$1,22 \pm 0,03$
		1,86	1,89	$1,69 \pm 0,05$
		2,48	2,50	$2,50 \pm 0,05$

Таким образом, при использовании способа твердофазного выделения основные химико-аналитические характеристики соединений каждой ГПК с двумя различными красителями одного и того же ряда практически совпадают вследствие одинакового состава их внешней сферы и условий их получения. Тем самым расширяется круг высокоэффективных цветных реакций для фотометрического определения фосфора

(V) և միջյակ (V). Особенность при использовании РЖ—проведение определения лишь в растворах HCl.

Таблица 3

Правильность результатов анализа на содержание мышьяка.
Проверка методом добавок. $n=6$; $p=0,95$

Объект анализа	m', z	Введено As (V). μKz	Найдено As (V). μKz	$C \pm \Delta, \mu\text{Kz}$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,8800	—	1,76	$0,00 \pm 0,06$
„ч.“		0,75	2,53	$0,77 \pm 0,08$
ГОСТ 4167—61		1,50	3,28	$1,52 \pm 0,08$
(0,002%)		2,25	4,02	$2,26 \pm 0,08$
K_2SO_4	0,3600	0,00	1,45	$0,00 \pm 0,05$
„ч.“		0,75	2,21	$0,76 \pm 0,06$
ГОСТ 4145—65		1,50	2,97	$1,52 \pm 0,07$
(0,0004%)		2,25	3,69	$2,22 \pm 0,08$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0800	0,00	1,06	$0,00 \pm 0,05$
„ч. д. а.“		0,75	1,83	$0,77 \pm 0,06$
ГОСТ 4174—69		1,50	2,56	$1,50 \pm 0,08$
(0,0001%)		2,25	3,32	$2,25 \pm 0,08$
NH_4HSO_4	0,3500	0,00	1,73	$0,00 \pm 0,06$
„ч.“		0,75	2,48	$0,75 \pm 0,08$
ГОСТ 9883—61		1,50	3,25	$1,52 \pm 0,07$
(0,0005%)		2,25	3,99	$2,26 \pm 0,08$

Соединение ММК-РЖ, помимо практического, представляет и теоретический интерес. Являясь производным 12-ММК, оно содержит 7 ассоциированных катионов РЖ. Этот состав никак не может быть объяснен исходя из обычно принятой трехосновности 12-ММК и, скорее всего, свидетельствует о ее повышении при реакции с РЖ.

ՌՈՒԿԱՄԻՆ 6 Ջ-ի ՓՈՆԵԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅՈՍՅՈՐԻ (V) ԵՎ ԱՐՄԵՆԻ (V) ՄՈԼԻԲԴԵՆԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ և Ե. Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հաստատված են թթվության և մոլիբդենի (VI) կոնցենտրացիայի այն մարզերը, որոնք ապահովում են ոռոգմին 6 Ջ-ի մոլիբդաֆոսֆատի և մոլիբդաարսենատի ընտրողական առաջացումն ու կայունությունը:

Որոշված են առաջացող կոմպլեքսային միացությունների բաղադրություններն ու քիմիական-անալիտիկական հիմնական ընթացքները: Ռեագենների ասոցիացիայի թիվը (5 և 7) վկայում է անմիջականորեն ջրային լուծույթներում սինթեզված 10- և 12-րդ շարքի հետերոպոլիթթվուների բարձր հիմնայնության մասին:

Մշակված են P (V)-ի և As (V)-ի լուսաչափական որոշման բարձր զգայնության մեթոդներ ($e=5,5 \cdot 10^5$ և $8,0 \cdot 10^5$):

INTERACTION BETWEEN RHODAMINE 6G AND PHOSPHORUS (V) AND ARSENIC (V) HETEROPOLYACIDS OF MOLIBDENUM

F. V. MIRZOYAN and N. P. SARKISSIAN

The zone boundaries of stability and selective formation of Rhodamine 6G with molybdenum-phosphorus and molybdenum-arsenic heteropolyacids have been determined.

Compositions as well as chemical and analytical characteristics of the complex associates have been established. The high sensitive photometric determination methods of P(V) and As(V) ($\epsilon=5,5 \cdot 10^5$ and $8,0 \cdot 10^6$) have been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Кулик В. И. — ЖАХ, 1966, т. 21, № 2, с. 196.
2. Мирзоян Ф. В., Саркисян Н. П., Тараян В. М. — ЖАХ, 1986, т. 41, № 9, с. 1601.
3. Мирзоян Ф. В., Саркисян Н. П. — Зав. лаб., 1986, т. 52, № 10, с. 14.
4. Авт. свид. 1176242 (СССР)/Мирзоян Ф. В., Саркисян Н. П., Тараян В. М. — Бюлл. изобр., 1985, № 32.
5. Авт. свид. 1208510, (СССР)/Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Саркисян Н. П., Петросян А. А. — Бюлл. изобр., 1986, № 4.
6. Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян Э. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 25; 1978, т. 31, № 2—3, с. 152; 1980, т. 33, № 5, с. 362; ЖНХ, 1978, т. 23, № 11, с. 3026.
7. Карапетян Э. А., Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Мушегян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 206.
8. Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Петросян А. А. — ЖНХ, 1981, т. 26, № 10, с. 2729.
9. Мирзоян Ф. В., Тарсян В. М., Мушегян Л. Г., Карапетян Э. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 295.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 99—115 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.811+547.818+547.824+547.827

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПИПЕРИДИН-, ТЕТРАГИДРОПИРАН-, ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН-4-КАРБОКСАЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ, КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Р. А. КУРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

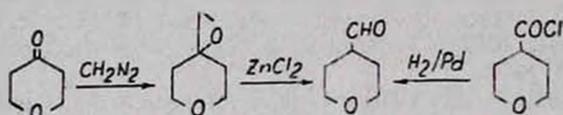
Поступило 26 V 1987

Систематизирован накопленный к настоящему времени материал по методам синтеза пиперидин-, тетрагидропиран-, тетрагидротииопиран-4-карбоксальдегидов, кетонов, кислот и их производных. Отмечены их биологические свойства.

1. Методы синтеза пиперидин-, тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов

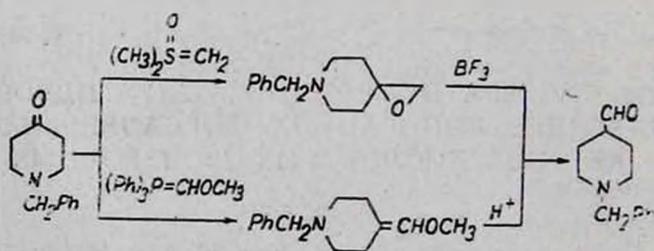
Систематические исследования по синтезу пиперидин-, тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов проведены с конца 60-х годов. К этому времени имелись единичные сообщения по данному вопросу. Первая работа, посвященная синтезу тетрагидропиран-4-карбоксальдегида, была проведена Прелогом и Церковниковым [1], которые восстановлением хлорангирида тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты по Розенмунду получили альдегид с низким выходом. По утверждению авторов, этот альдегид неустойчив и быстро превращается в тример.

Ольсен и Бредох [2] взаимодействием тетрагидропиран-4-она с диазометаном получили 1,6-диоксапиран(2,5)октан, при перегонке которого с хлористым цинком получалась смесь продуктов, содержащая тетрагидропиран-4-карбоксальдегид.



В 1956 г. Овербергером и Катчманом [3] были изучены реакции тетрагидротиопиран-4-она и его сульфона с диазометаном и нитрометаном. Этим путем авторам удалось получить 1-окса-6-тиаспиран(2,5)октан, его сульфон и тиациклогептан-4-он, однако в продуктах реакции ими не был обнаружен тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегид.

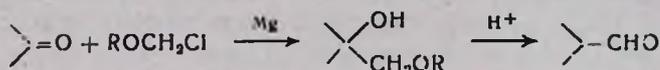
Германс и Вандейл [4] сообщили о синтезе 1-бензилпиперидин-4-карбоксальдегида двумя способами, один из которых основан на взаимодействии 1-бензилпиперидона-4 с метилендиметилсульфураном с последующей изомеризацией полученного оксирана в присутствии эфирата трехфтористого бора, другой—на реакции с метоксиметилтрифенилфосфораном с последующим гидролизом неперделного эфира.



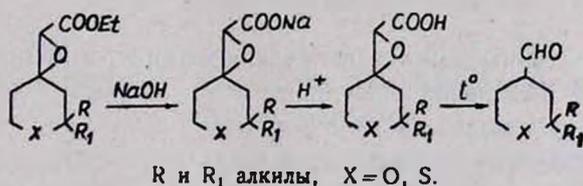
Для гидролиза в более мягких условиях неперделных эфиров, получаемых по реакции Виттига, Шлуде [5] разработал метод получения фосфониевых солей, содержащих ацетальную группу. Взаимодействием фосфоранов, полученных из вышеуказанных солей и 2,2,6,6-тетраметилпиперидона-4 и его нитроксильного стабильного радикала, синтезируются как 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-карбоксальдегид, так и соответствующий 1-оксил.

На основе незамещенных и алкилзамещенных 4-фенилпиперидин-4-цианидов с использованием реакции Стефана [6—12] разработан метод получения 4-фенилпиперидин-4-карбоксальдегидов и изучены биологические свойства как самих альдегидов, так и их некоторых производных. В частности, показано, что 1-метил-4-фенилпиперидин-4-карбоксальдегид обладает антиацетилхолинэстеразными свойствами [10].

В конце 60-х годов были проведены исследования по синтезу пиперидин-, тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов [13—16], основанные на сообщении Нормана [17] о том, что карбонильные соединения в присутствии магния конденсируются с α -галогид-эфирами с образованием моноэфиров, превращающихся в альдегиды по схеме:



Проведенные на многочисленных примерах исследования показали, что применение данной реакции к шестичленным гетероциклическим 4-кетонам не обеспечивает препаративности и воспроизводимости получения желаемых альдегидов. Для получения альдегидов в вышеуказанных рядах детально исследованы реакции образования эфиров глицидных (2,3-эпоксипропановых) кислот, их последующий гидролиз и декарбоксилирование [18—20]. Установлено, что как синтез, так и гидролиз глицидных эфиров в ряду пиперидина, тетрагидропирана и тетрагидротиопирана протекает с хорошими выходами. Декарбоксилирование глицидных кислот является основой синтеза альдегидов в ряду тетрагидропирана и тетрагидротиопирана, причем в первом случае декарбоксилирование нужно проводить по методу [20], а во втором—по [21].



Аналогичные опыты, проведенные в ряду глицидных кислот, содержащих пиперидиновое кольцо, не привели к положительным результатам даже в случае N-ацетильного производного [22]. В связи с этим основным методом получения альдегидов в ряду пиперидина является синтез на основе фосфониевых илидов [23, 24].

Следует отметить, что на воздухе тетрагидропиран-4-карбоксальдегиды постепенно окисляются в тетрагидропиран-4-карбоновые кислоты, однако их можно некоторое время хранить без доступа воздуха. Пиперидин-4-карбоксальдегиды—неустойчивые соединения, поэтому их целесообразно использовать сразу после получения.

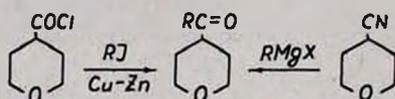
Из известных тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов, являющихся более устойчивыми соединениями, лишь 2-метилтетрагидротиопиран-4-карбоксальдегид превращается в течение суток в кристаллический тример. Таким образом, устойчивость альдегидов зависит как

от гетероатома данного цикла, так и от алкильных групп, находящихся в гетероцикле.

Изучено пространственное строение как тетрагидропиран-, так и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов, содержащих во втором положении один или два алкильных заместителя [22, 25]. Установлено, что если во втором положении тетрагидропиранового или тетрагидротиопиранового цикла находятся два алкильных радикала, то альдегидная группа занимает преимущественно экваториальное положение. Если указанные алкильные группы неодинаковы, то тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегиды получают в двух диастереомерных формах. В случае 2-монозамещенных тетрагидропиран- и тетрагидротиопиран-4-карбоксальдегидов преимущественной для *транс*-изомера является конформация с аксиальным расположением альдегидной группы. В *цис*-изомере оба заместителя занимают экваториальное положение.

2. Методы синтеза производных пиперидина, тетрагидропирана и тетрагидротиопирана, содержащих в четвертом положении кетонную группу

Вопросы синтеза кетонов в указанных гетероциклических рядах в основном связаны с разработкой методов синтеза соответствующих кислот и нитрилов. Впервые Прелог и др. [26] показали, что действием на хлорангидрид тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты метил- или этилиодидами в присутствии цинк-медной пары получают метил- или этилтетрагидропиран-4-илкетоны.



Однако препаративный метод получения алкил- и арилтетрагидропиран-4-илкетонов был разработан Гензе и др. [27] на основе 4-циантетрагидропирана взаимодействием с реактивом Гриньяра.

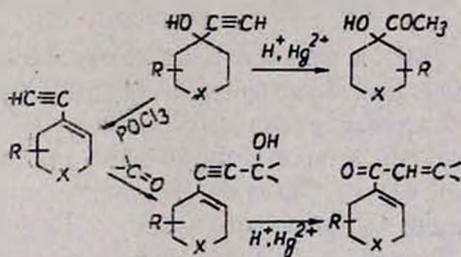
4-Ацетилпиперидин пытались получить Прелог [28] из эфира 1-бензоилпиперидин-4-карбоновой кислоты и этилацетата конденсацией Клайзена с последующими гидролизом и декарбоксилированием β -кетокислоты, однако выход 4-ацетилпиперидина составил лишь 10%. Впоследствии Гроб и Ренк [29] разработали препаративный метод получения 4-ацетил- и 4-бензоилпиперидинов, используя 4-цианпиперидин. Этот метод синтеза кетонов применен к нитрилам тетрагидропиранового и пиперидинового рядов, содержащим фенильную группу в четвертом положении [30, 31].

Спербер и др. [32, 33] разработали другой метод получения кетонов пиперидинового ряда, используя гидрохлорид хлорангидрида пиперидин-4-карбоновой кислоты в реакции Фриделя-Крафтса с бензолом, толуолом, хлорбензолом и др. В патенте [34] описаны аналоги этих кетонов, не замещенные при азоте. Основываясь на вышеуказанных методах синтеза кетонов в пиперидиновом ряду, а также на методе окис-

ления пиперидин-4-карбинолов [35] запатентовано несколько работ по получению 4-кетон^{ов} пиперидинового ряда [36—49]. Исследованы биологические свойства значительной части кетон^{ов} пиперидинового ряда и установлено, что они обладают выраженной анальгетической и антикоагулирующей активностью.

По мере того, как были разработаны методы синтеза 4-кислот и 4-нитрилов тетрагидропиранового и пиперидинового ряд^{ов}, содержащих алкильные заместители в гетероциклических кольцах [25, 50—55], были решены и вопросы синтеза кетон^{ов} этих же ряд^{ов} [51, 54]. Алкилтетрагидропиранил-4-илкетон^ы были синтезированы также декарб^{окси}лированием α -алкилзамещенных глицидных кислот [56]. Метод синтеза тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты, ее нитрила и кетон^{ов} данного ряда разработаны в последние годы [57, 58].

Другие пути синтеза кетон^{ов} основаны на превращениях ацетиленовых и винилацетиленовых производных шестичленных гетероциклических ряд^{ов}. Так, гидратацией как ацетиленовых, так и винилацетиленовых спиртов [59—62], а также их предварительно дегидратированных аналог^{ов} [63—67] разработаны методы синтеза предельных и непредельных кетон^{ов} как в ряду пиперидина, так и тетрагидропирана и тетрагидропирана.



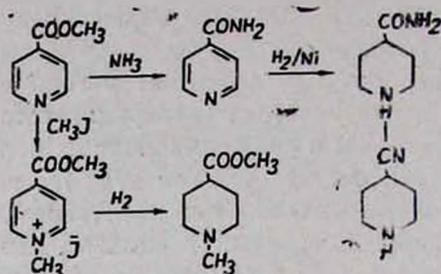
3.1. Методы синтеза пиперидин-4-карбоновой кислоты и ее производных

Одним из основных методов синтеза пиперидина и его производных является восстановление соединений ряда пиридина, которое применимо как к кислотам, так и к их производным. Если первоначально для восстановления пиридиновых соединений применялась реакция с натрием в спирте, то в настоящее время процесс восстановления проводят каталитически.

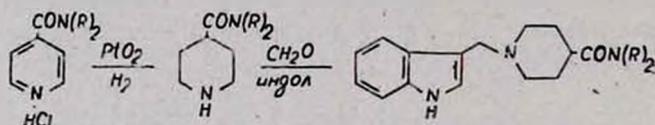
В этой части обзора приведены все те основные методы, которыми выполнено гидрирование пиридин-4-карбоновой кислоты и ее производных до соответствующих пиперидинов. Но поскольку данный вопрос частично освещен в обзоре [68], работы, выполненные до опубликования указанного обзора, нами приводятся по мере необходимости, и в то же время охвачены все работы, опубликованные после него.

Еще Клямо и Маткальф [69] синтезировали эфир пиперидин-4-карбоновой кислоты восстановлением эфира пиридин-4-карбоновой кислоты натрием в спирте, а Гроб и Ренк [70, 71] сообщили о каталитическом восстановлении того же соединения с 87% выходом с приме-

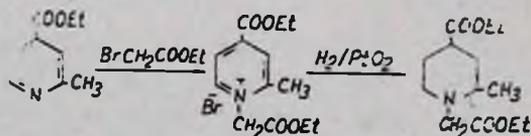
нением никеля Ренея под давлением. Они же указанным способом получили амид, а в дальнейшем и нитрил пиперидин-4-карбоновой кислоты по схеме:



Гидрохлориды замещенных и незамещенных амидов пиридин-4-карбоновой кислоты Свейн и Найгел [72] гидрировали над окисью платины при давлении водорода 3—4 атм. Осуществив синтез ряда амидов пиперидин-4-карбоновой кислоты, на их основе синтезировали 3-индолилметилпроизводные указанных амидов.



Слербер и др. [73], используя в качестве катализаторов никель Ренея или окись платины, восстановили эфиры пиперидин-4-карбоновой кислоты, содержащие в различных положениях алкил-, аминоалкил- и бензильные группы, с выходами 70—88%. В том же году Сэм и др. [74] осуществили синтез 1-бензил-, 1-фенэтил-, а также незамещенных амидов пиперидин-4-карбоновой кислоты. Реакция проведена по следующей схеме. Вначале из эфиров пиридин-4-карбоновой кислоты получают амид, который действием соответствующих галогенпроизводных превращают в четвертичные соли и гидрируют в водной среде под давлением. Полученные амиды проявляют гипотензивные свойства и блокируют парасимпатические нервные передачи. Рубцов и др. [75] из эфира 2-метилпиридин-4-карбоновой кислоты и бромуксусного эфира получили аммониевую соль, гидрирование которой вышеуказанным методом привело к эфиру 2-метил-1-этоксикарбонилметилпиперидин-4-карбоновой кислоты с выходом 83%.

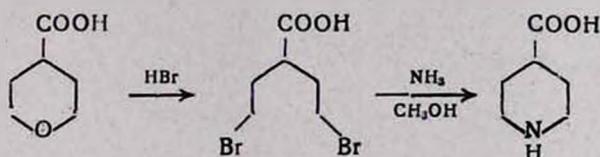


Так как эфир 2,6-диметилпиперидин-4-карбоновой кислоты не образует четвертичной соли с бромуксусным эфиром, Рубцов и др. [76] сначала провели гидрирование гидрохлорида указанного соединения с 80% выходом, после чего алкилировали бромуксусным эфиром этиловый эфир 2,6-диметилпиперидин-4-карбоновой кислоты. В дальнейшем те же авторы [77] получили патент на усовершенствованный способ получения

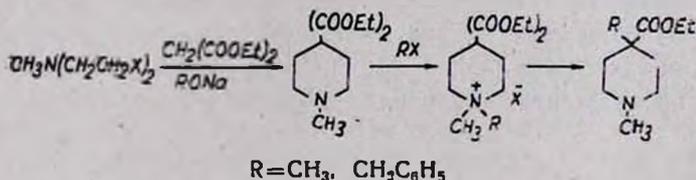
этилового эфира 1-этоксикарбонилметилпиперидин-4-карбоновой кислоты, сущность которого заключается в том, что сначала гидрируют натриевую соль пиридин-4-карбоновой кислоты в присутствии катализатора никеля Ренея под давлением в водной среде в натриевую соль пиперидин-4-карбоновой кислоты, которую этерифицируют и затем алкилируют хлоруксусным эфиром. Надо отметить, что совершенствование данного процесса продолжалось до последних лет [78, 79].

Фрейфельдер [80] в числе других изомерных кислот пиридинового ряда осуществил гидрирование пиридин-4-карбоновой кислоты в водной среде под давлением водорода 2,5 атм в присутствии окиси платины с выходом 81%. В дальнейшем он же [81] осуществил гидрирование пиридин-4-карбоновой кислоты и ее эфира над осажденным на угле радием с выходом 87%, а уже в 1965 г. [82] запатентовал способ получения как пиридин-4-карбоновой, так и 4-уксусной и 4-β-пропионовой кислот на катализаторе родий-окись алюминия с 88—89% выходом. Имеются данные о восстановлении бетаина 1-метилпиридин-4-карбоновой кислоты муравьиной кислотой с 31% выходом [83].

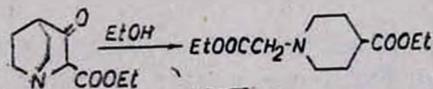
Известны также следующие методы получения пиперидин-4-карбоновой кислоты и ее производных. Прелог и др. [84, 85] разработали метод синтеза пиперидин-4-карбоновой кислоты, исходя из тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты с 35% выходом.



Стенфилд и Догерти [86] разработали метод получения диэфира пиперидин-4,4-дикарбоновой кислоты, который Шмутц [87] алкилировал метил- и бензилгалогенидами в соответствующие четвертичные соли. Термическое расщепление солей приводит к эфирам 4-метил- и 4-бензилзамещенных 1-метилпиперидин-4-карбоновых кислот.



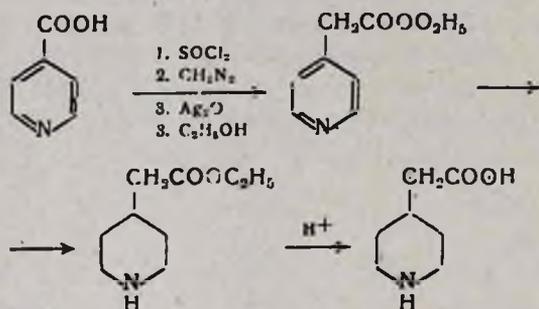
Михлина и др. [88], изучая поведение 2-этоксикарбонил-3-оксихинуclidина по отношению к нуклеофильным реагентам, установили, что он обладает высокой основностью и легко расщепляется по связи C₂—C₃ с образованием 1-карбэтоксиметилпиперидин-4-карбоновой кислоты при кратковременном нагревании с водой или этилового эфира указанной кислоты при нагревании со спиртом.



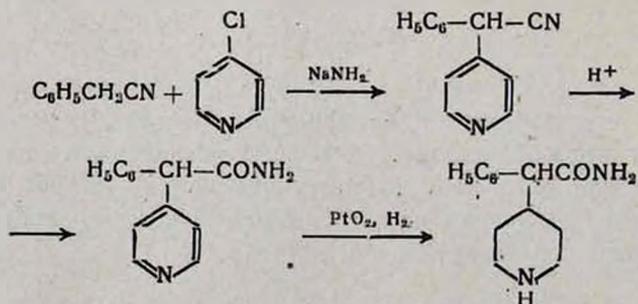
Проведены некоторые работы по синтезу производных пиперидин-4-карбоновой кислоты как за счет карбоксильной, так и аминной групп [89—92]. Получен также аминоэфир 1-метилпиперидин-4-карбоновой кислоты [93, 94], обладающий ганглиоблокирующим эффектом, расслабляющий мышцы и проявляющий гипотензивные свойства.

3.2. Методы синтеза пиперидин-4-уксусных кислот и их производных

Методы гидрирования пиридинового цикла с успехом применяются также при получении пиперидин-4-уксусных кислот и их производных [73, 82, 95]. Яхонтов и Рубцов [96], исходя из пиридин-4-карбоновой кислоты реакцией Арндта-Эйстерта, получили эфир пиридин-4-уксусной кислоты, ранее синтезированный по реакции Вильгеродта [97], гидрированием его в присутствии платинового катализатора с количественным выходом получен эфир пиперидин-4-уксусной кислоты.



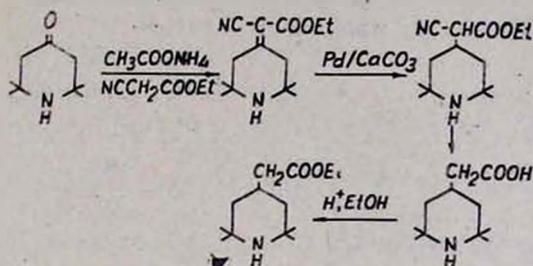
По мнению авторов, такой путь получения пиперидин-4-уксусной кислоты гораздо проще многостадийного синтеза, осуществленного Прелогом и др. [98], исходя из тетрагидро- γ -пирона. Достаточное внимание уделено синтезу 3-замещенных (особенно 3-винилзамещенных) пиперидин-4-уксусных кислот, т. е. мерохинена и его аналогов, т. к. данные соединения наряду с хиновой кислотой являются исходными для синтеза изомеров и аналогов хиновых алкалоидов [99—105]. Другой метод получения производных пиперидин-4-уксусных кислот заключается в конденсации γ -хлорпиридина с фенилацетонитрилом с последующим превращением полученного нитрила [106, 107].



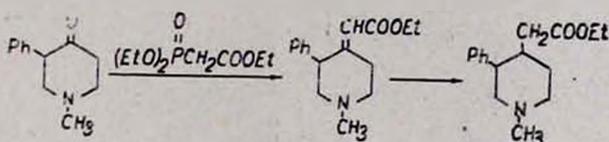
Полученные амиды проявляют противовоспалительные свойства. Эфиры 4-оксипиперидин-4-уксусных кислот получают взаимодействием пи-

перионов-4 с эфирами α -галогензамещенных карбоновых кислот по реакции Реформатского [108—112].

Реакция Кневенегеля с пиперидами-4 и дальнейшее гидрирование полученных непредельных эфиров являются важным методом получения пиперидин-4-уксусных кислот [111, 113—118]. По данному методу Рубцов, Яхонтов и др. [119] осуществили синтез 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-уксусной кислоты, являющейся исходным продуктом для получения нового ганглиоблокирующего препарата темехина.

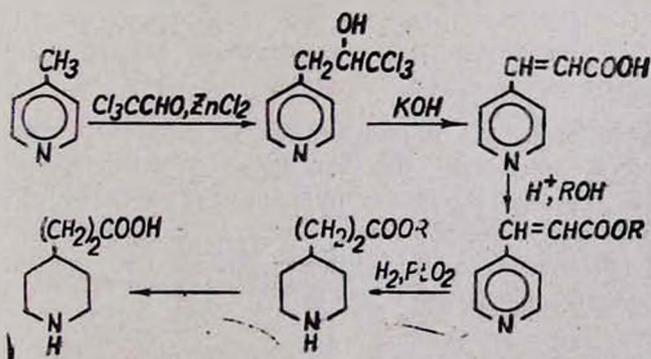


Сообщено также о применении реакции Виттига-Хорнера к 1-метил-3-фенилпиперидону-4. Полученный непредельный эфир гидрирован до эфира 1-метил-3-фенилпиперидин-4-уксусной кислоты [120, 121].



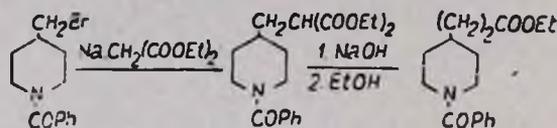
3.3. Методы синтеза β -(γ -пиперидил) пропионовых кислот и их производных

С целью синтеза хинных алкалоидов Рабе и др. [122—125] разработали метод получения β -(γ -пиперидил) пропионовой кислоты и эфира по следующей схеме. Вначале γ -пиколин конденсируют с хлоралем, используя в качестве конденсирующего агента хлористый цинк. Полученный таким образом γ -хлоральпиколин реакцией с едким кали или алкоголятом натрия переводят в β -(γ -пиперидил) акриловую кислоту. Указанные авторы, а в дальнейшем и другие [126—129] разными способами гидрировали β -(γ -пиперидил) акриловую кислоту до β -(γ -пиперидил) пропионовой кислоты, используемой в синтезе хинных алкалоидов.

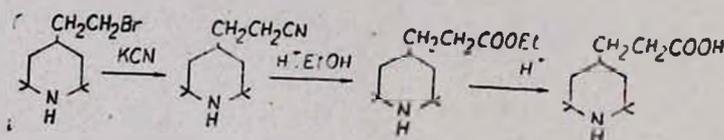


После опубликования известной работы Вудворда и Деринга [130, 131] по синтезу гомомерохинина и превращению его в хинин по схеме Рабе, завершающего тем самым полный синтез хинина, многие исследователи разработали видоизмененные и новые пути синтеза как β -пиперидилпропионовой кислоты, так и соединений, содержащих в третьем положении винильную группу и другие заместители в пиперидиновом цикле [103, 105, 132—144].

Коелш [145—147] разработал метод получения β -(γ -пиперидил)-пропионовой кислоты и ее эфиров с использованием 1-замещенных-4-бромметилпиперидинов в малоновом синтезе.

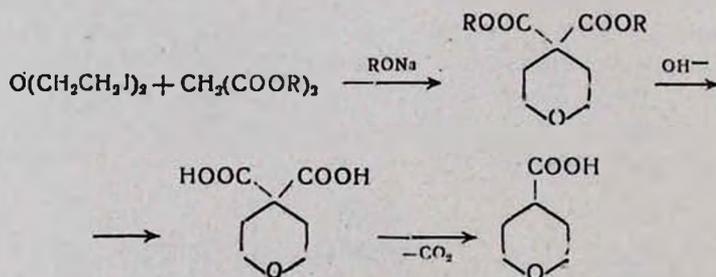


β -(γ -Пиперидил)пропионовая кислота получена Прелогом [148], исходя из тетрагидропиран-4-пропионовой кислоты. С целью синтеза хинуклидина Левкоева и Яхонтов [149] разработали метод получения 2,2,6,6-тетраметил- β -(γ -пиперидил)пропионовой кислоты, исходя из 2,2,6,6-тетраметил-4-(β -бромэтил)пиперидина.



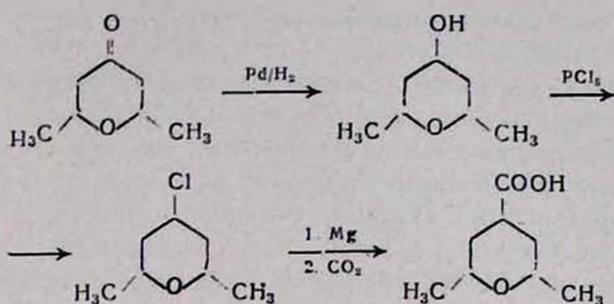
3.4. Методы синтеза тетрагидропиран-, тетрагидротиопиран-4-карбоновых и 4-алканкарбоновых кислот и их производных

Впервые Браун и Колер [150], используя β,β' -дифтордиэтиловый эфир в малоновом синтезе, разработали метод получения тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты по схеме:

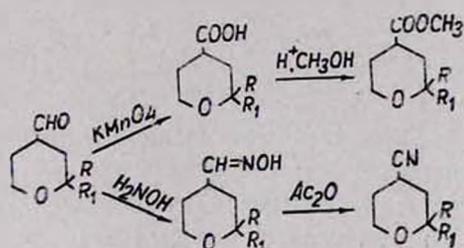


В дальнейшем другие исследователи усовершенствовали вышеуказанный процесс, применив β,β' -дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) [151—154]. В указанных работах описаны также некоторые производные тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты, включая 4-циантетрагидропиран, который синтезирован превращением продукта конденсации хлорекса с циануксусным эфиром [151].

2,5-Диметилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота была синтезирована Борше и Франком [155] на основе 2,5-диметилтетрагидропиран-4-она.

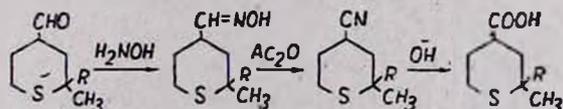


2-Алкил- и 2,2-диалкилзамещенные тетрагидропиран-4-альдегиды легко окисляются с образованием 2-алкил- и 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-карбоновых кислот [22, 25, 50]. С использованием тех же альдегидов синтезированы их оксимы, которые дегидратированы ангидридом уксусной кислоты в нитрилы 2-алкил- и 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-карбоновых кислот по следующей схеме [25, 50]:



R и R₁ — алк.л.з.

Тетрагидротиипиран-4-карбоновые кислоты синтезированы только гидролизом соответствующих нитрилов, полученных дегидратацией оксимов по схеме [57].

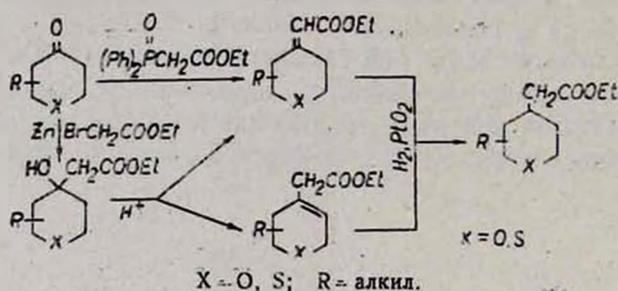


R = CH₃, C₂H₅.

Опубликован патент [156], в котором описаны методы синтеза аминоэфиров 4-фенилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты, которые, по утверждению авторов, проявляют кардиорегулирующие свойства. В литературе описаны также аминоэфиры 4-фенилтетрагидропиран- и 4-фенилтетрагидротиипиран-4-карбоновых кислот с различными заместителями в ароматическом кольце [157—161]. Эти соединения проявляют противокашлевые, антиаритмические и спазмолитические свойства, причем в некоторых случаях по противокашлевым свойствам они в два раза превосходят кодеин [159].

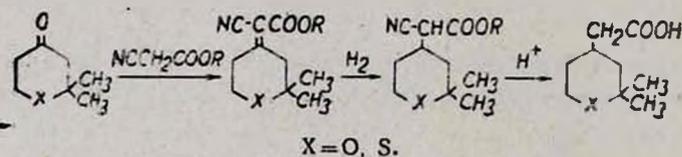
Тетрагидропиранил-4- и тетрагидротиипиранил-4-уксусные кислоты синтезированы несколькими методами. Один из них заключается в применении реакции Реформатского к тетрагидропиран- и тетрагидротиипиран-4-онам, причем реакция с участием тетрагидропиранона осуществляется с применением цинка [162—164], а в случае тетрагидротиипиранона—магния [165, 166].

Полученные оксиэфиры дегидратированы и гидрированы каталитически с образованием эфиров тетрагидропиранил-4- и тетрагидротиипиранил-4-уксусных кислот. Установлено, что при дегидратации β-оксиэфиров получается смесь изомерных эфиров с экзо- и эндоциклическими непредельными связями. Реакцией тетрагидропиран-4-она и тетрагидротиипиран-4-она с диэтиловым эфиром карбэтоксиметилфосфоновой кислоты [164, 166] получены непредельные эфиры с экзоциклической непредельной связью.

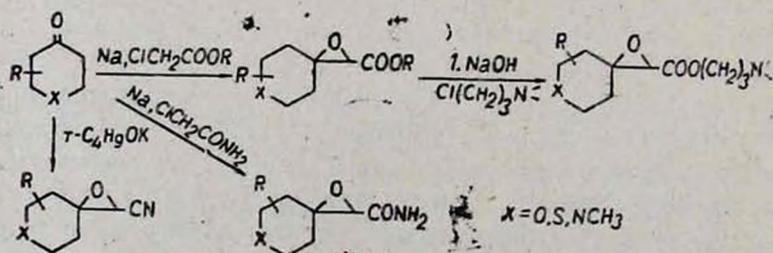


Аминоэфиры уксусных кислот тетрагидропиранового ряда обладают коронарорасширяющей активностью [164].

Уксусные кислоты указанных рядов синтезированы также с применением реакции Кневенагеля по схеме [167]:

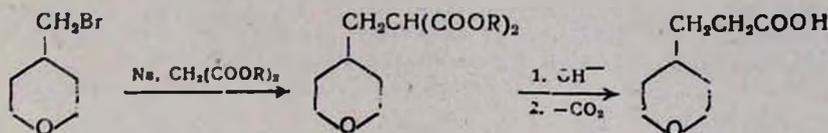


Разработаны методы синтеза глицидных эфиров, их аминоэфиров, амидов и нитрилов тетрагидропиранового, тетрагидротиипиранового и пиперидинового рядов [18, 168—170], причем при получении глицидных нитрилов в качестве конденсирующего средства использован *трет*-бутилат калия.

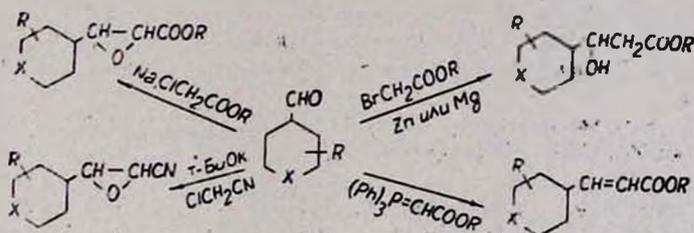


Известны амиды замещенных уксусных кислот тетрагидропирано-
вого ряда, некоторые из которых проявляют противовоспалительное
свойство [171].

Метод синтеза β -(γ -тетрагидропиранил)пропионовой кислоты, раз-
работанный Прелогом и др. [148, 172], основан на применении 4-бром-
метилтетрагидропиранина в малоновом синтезе.



Пропионовая кислота тетрагидропиранового ряда получена также
из соответствующего этинилкарбинола через ацетиленкарбоновую кис-
лоту с последующим гидрированием [173]. Как показано в работах
[174—177], эфиры, β -оксиэфиры пропионовых кислот, глицидоэфиры,
глицидонитрилы, эфиры акриловых кислот тетрагидропиранового, тет-
рагидропиранового, а также β -оксиэфиры пропионовых и акриловых
кислот пиперидиновых рядов синтезированы из 4-карбоксальдегидов
указанных рядов.



X=O, S, N-CH₃; R=алкил.

Аминоэфиры пропионовых кислот тетрагидропиранового ряда так-
же обладают коронарорасширяющей активностью [174].

ЛИТЕРАТУРА

1. Prelog V., Cerkounikou E. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1935, v. 7, p. 430.
2. Olsen S., Bredoch R. — Ber., 1958, v. 91, p. 1589.
3. Overberger C. G., Katchman A. — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1965.
4. Hermans B., Van daele P. — Ind. Chem. Belg., 1967, v. 32 (Spec. No.), p. 64.
5. Schlude H. — Tetrah., 1975, v. 31, p. 89.
6. Chiavarelli S., Marini-Bettolo G. B. — Gazz. Chim. Ital., 1956, v. 86, p. 515.
7. Chiavarelli S., Iorio M. A., Sattimj G. — Gazz. Chim. Ital., 1957, v. 87, p. 427.
8. Chiavarelli S., Iorio M. A., Longo V. G. — Farmaco Ed. Sci., 1964, v. 19, p. 14.
9. Chiavarelli S., Mazzeo P., Pugliese A., Iorio M. A., Russo A. M. — Farmaco Ed. Sci., 1964, v. 19, p. 849.
10. Iorio M. A., Michalek H., Chiavarelli S. — Molec. Pharmacol., 1969, v. 5, p. 580.
11. Iorio M. A., Chiavarelli S. — Tetzah., 1969, v. 25, p. 5235.
12. Варганян С. А., Багдасарян М. Р., Тосунян А. О., Саядян Ж. Б. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 9, с. 723.
13. Варганян С. А., Норавян А. С., Жамагорцян В. Н. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 2, с. 182.

14. Вартамян С. А., Норавян А. С., Аветисян Л. О., Жамагорцян В. Н. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 5, с. 425.
15. Вартамян С. А., Норавян А. С., Аветян Л. О., Жамагорцян В. Н., Мкртчян А. П. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 6, с. 503.
16. Вартамян С. А., Аветян Л. О., Норавян А. С. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 5, с. 431.
17. Normant H., Crisan C. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1959, p. 459.
18. Вартамян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 173.
19. Авт. свид. 550389 (1977), СССР /Куроян Р. А., Минасян С. А., Дангян Ф. В., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — Бюлл. изобр., 1977, № 10, с. 61.
20. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Минасян С. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 516.
21. Куроян Р. А., Вартамян С. А. — В кн. Синтезы гетероциклических соединений, АН АрмССР, Ереван, 1984, с. 24.
22. Куроян Р. А. — Докторская диссертация, Ереван, 1984, с. 54.
23. Куроян Р. А., Паносян А. Г., Куроян Н. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 945.
24. Авт. свид. 471361 (1975), СССР/Вартамян С. А., Куроян Р. А., Паносян А. Г., Куроян Н. А. — Бюлл. изобр., 1975, № 19, с. 67.
25. Енгоян А. П., Куроян Р. А., Луссараян К. С. — ХГС, 1979, № 3, с. 311.
26. Prelog V., Serkounikou E., Heimplach S. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1938, v. 10, p. 399.
27. Henze H. R., Makee R. Z. — J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 1672.
28. Prelog V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1938, v. 10, p. 380.
29. Grob C. A., Renk E. — Helv. Chim. Acta, 1954, v. 37, p. 1672.
30. Burger A., Turuball L. B., Dinwiddie A. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5512.
31. Kagi H., Miescher K. — Helv. Chim. Acta, 1943, v. 32, p. 2189.
32. Пат. 2739368 (1956), США/Sperber N., Villant F. J., Papa D. — С. А., 1956, v. 50, 155964.
33. Пат. 2739968 (1956), США/Sperber N., Papa D. — С. А., 1956, v. 50, 155941.
34. Пат. 3795677 (1974), США/Carr A. A., Meyer D. R. — Изобр. за рубежом, 1974, № 5, с. 61.
35. Пат. 1341955 (1973), Великобритания /Изобр. за рубежом, 1973, № 23—24, с. 22.
36. Пат. 614688 (1962), Бельгия/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1963, v. 58, 11334h.
37. Пат. 1316888 (1963), Франция/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1964, v. 61, 9471d.
38. Пат. 6 0 8 0 8 (1965), Нидерланды/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1966, v. 64, 709b.
39. Пат. 6612730 (1967), Нидерланды/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1967, v. 67, 82110f.
40. Пат. 6609028 (1966), Нидерланды/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1967, v. 67, 90689s.
41. Пат. 1453375 (1966), Франция/C. H. Boehringer Sohn. — С. А., 1967, v. 67, 90694g.
42. Пат. 1346245 (1963), Франция/C. Janssen — С. А., 1964, v. 61, 664f.
43. Пат. 114827 (1969), Великобритания/Boehringer Ingelheim G. M. b. H. — С. А., 1969, v. 71, 38815y.
44. Пат. 1901177 (1969), ФРГ/Kaehnin H., Renner U. — С. А., 1969, v. 71, 101725m.
45. Пат. 1545594 (1973), ФРГ/Merz H., Schroder H. D., Zougeln A., Zelle K. — РЖХ, 1973, 19H309.
46. Пат. 478547 (1974), США/May E. L. — С. А., 1975, v. 82, 97947t.
47. Пат. 3043844 (1962), США/Epern B. — С. А., 1962, v. 57, 16573i.
48. Пат. 423295 (1974), СССР/Эбнетер А., Русси Э. — Бюлл. изобр. 1974, № 13.
49. Пат. 422147 (1974), СССР/Эбнетер А., Русси Э. — Бюлл. изобр., 1974, № 12.
50. Куроян Р. А., Дангян Ф. В., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А., Марашян Э. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 447.

51. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Снхчян Г. М., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 658.
52. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Авакимян А. Д., Оганян Ш. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 597.
53. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 610.
54. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Снхчян Г. М., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 614.
55. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 801.
56. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Енгоян А. П., Вартамян С. А. — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 9, с. 1947.
57. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Партев Д. Э. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 603.
58. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Снхчян Г. М., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 190.
59. Низаров И. Н., Иванова Л. Н. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 1, с. 186.
60. Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, с. 353.
61. Низаров И. Н., Вартамян С. А. — ЖОХ, 1951, т. 21, № 2, с. 374.
62. Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н., Нораян А. С. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т. 17, с. 196.
63. Вартамян С. А., Шахбатян Ш. Л. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1961, т. 14, с. 577.
64. Вартамян С. А., Шахбатян Ш. Л. — ЖОХ, 1963, т. 33, № 11, с. 3493.
65. Вартамян С. А., Шахбатян Ш. Л. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т. 17, с. 95.
66. Вартамян С. А., Шахбатян Ш. Л. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1965, т. 18, с. 511.
67. Вартамян С. А., Шахбатян Ш. Л. — ХГС, 1966, № 3, с. 427.
68. Мошер Г. — Гетероцикл. соед./под ред. Р. Эльдерфильда. М., ИЛ, 1953, т. 1, с. 480.
69. Ciemo G. R., Matcalfe T. P. — J. Chem. Soc., 1937, p. 1523.
70. Grob C. A., Renk E. — Helv. Chim. Acta, 1954, v. 37, p. 1689.
71. Grob C. A., Renk E. — Helv. Chim. Acta, 1954, v. 37, p. 1672.
72. Swain A. P., Neugele S. K. — J. Am. Chem. Soc., v. 79, p. 5250.
73. Sperber N., Scherbock M., Papa D., Kender D. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 704.
74. Sam I., Minor W., Perron Y. G. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 710.
75. Михлина Е. Е., Воробьева В. Я., Рубцов М. В. — ЖОХ, 1963, т. 33, № 11 с. 3852.
76. Рубцов М. В., Михлина Е. Е., Воробьева В. Я., Комарова Н. А. — ЖОХ, 1964, т. 34, № 7, с. 2218.
77. Пат. 1042294 (1966), Великобритания/Rubtsov M. V., Mikhlina E. E., Voroblova V. Ya., Lobenov D. I., Komarova N. A. — С. А., 1967, v. 66, 2482s.
78. Воробьева В. Я., Янина А. Д., Михлина Е. Е., Комарова Н. А. — Хим.-фарм. ж., 1979, т. 13, № 7, с. 86.
79. Яхонтов Л. Н. — ХГС, 1981, № 4, с. 435.
80. Freifelder M. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4046.
81. Freifelder M., Kollnson R. M., Stone G. R. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 284.
82. Пат. 3159639 (1964), США/Freifelder M. — С. А., 1965, v. 62, 7732d.
83. Lukes R., Jisba J., Pliml J., Step V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1954, v. 19, p. 949.
84. Hanoesek V., Prelog V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1932, v. 4, p. 259.
85. Prelog V., Hanonsek V. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1934, v. 6, p. 225.
86. Stenfield J. A., Daugherty P. M. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5167.
87. Schmutz J. — Helv. Chim. Acta, 1955, v. 38, p. 1712.
88. Михлина Е. Е., Воробьева В. Я., Лондорева Г. П., Яхонтов Л. Н. — ХГС, 1974, № 8, с. 1125.
89. Пат. 1092476 (1959), ФРГ/Michler R. J., Jacqueo R. G. — С. А., 1962, v. 56, 8723e.
90. Пат. 21596679 (1972), ФРГ/Malen C., Paseand X. — С. А., 1972, v. 77, 88324g.
91. Kametani T., Suzuki T. — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1053.

92. Пат. 6404590 (1964), Нидерланды/*Eprova Ltd.* — С. А., 1965, в. 62, 14635g.
93. *Biel J. H., Sprengeler E. P., Friedman H. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1957, в. 79, р. 6184.
94. Пат. 957451 (1964), Великобритания/*Gallmberti P., Geroza V., Melandri M., Kramer M.* — С. А., 1964, в. 61, 4322а.
95. *Fretfelder M.* — J. Org. Chem., 1963, в. 28, р. 602.
96. *Яхонтов Л. Н., Рубцов М. В.* — ЖОХ, 1957, т. 27, № 1, с. 72
97. *Malan R. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1947, в. 69, р. 1797.
98. *Prelog V., Kohlbach D., Cerkounikov E., Rezek A.* — Ann., 1937, в. 532, р. 69.
99. *Uskokovic M., Reese C., Lee H. L., Grethe G., Gattwiller J.* — J. Am. Chem. Soc., 1971, в. 93, р. 5902.
100. *Uskokovic M., Gutzwiller J., Henderson T.* — J. Am. Chem. Soc., 1970, в. 92, р. 203.
101. *Gates M., Sugavanam B., Schreiber W. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1970, в. 92, р. 205.
102. *Grathe G., Lee H. L., Mitt T., Uskokovic M. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1971, в. 93, р. 5904.
103. Пат. 3833593 (1974), США/*Grethe G., Rodoje M.* — С. А., 1974, в. 81, 152024w.
104. Пат. 1933600 (1970) ФРГ/*Gutzwiller J. A. V., Uskokovic M. K.* — С. А., 1970, в. 72, 90698x.
105. Пат. 3957800 (1976), США/*Grethe G., Uskokovic M. K.* — РЖХ, 1977, 4076.
106. Пат. 589625 (1947), Великобритания/Soc. pour Ind. Chim. — С. А., 1948, в. 42, 225f.
107. Пат. 3585204 (1971), США/*Hamilton R. W.* — С. А., 1971, в. 75, 63634J.
108. *Простаков Н. С., Плешкова В. Г.* — ХГС, 1968, № 6, с. 1050.
109. *Простаков Н. С., Плешкова В. Г., Дорогов В. В., Зволинский В. П.* — ХГС, 1970, № 1, с. 60.
110. *Grob C. A., Brenneisen P.* — Helv. Chim. Acta, 1958, в. 41, р. 1184.
111. *Никитская Е. С., Левкоева Е. И., Усовская В. С., Яхонтов Л. Н.* — ХГС, 1971, № 2, с. 230.
112. *Куроян Р. А., Аюлян Л. А., Варганян С. А., Дургарян Л. К., Власенко Э. В.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 142.
113. *Mc Elvain S. M., Lile R. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1950, в. 72, р. 281.
114. *Stork G., Mc Elvain S. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1916, в. 68, р. 1033.
115. *Pracelus H.* — Ber., 1909, в. 92, р. 988.
116. *Pracelus H.* — Ber., 1965, в. 98, р. 2897.
117. Пат. 3476759 (1969), США/*Paragatlan V.* — С. А., 1970, в. 72, 43162f.
118. Пат. 3056796 (1962), США/*lucker E., Suess R.* — С. А., 1963, в. 58, 2154b.
119. *Никитская Е. С., Шаратов И. М., Левкоева Е. И., Усовская В. С., Власов А. С., Кукушкина Т. Б., Яхонтов Л. Н., Рубцов М. В.* — Хим.-фарм. ж., 1970, т. 4, № 10, с. 58.
120. Пат. 1926.22 (1969), ФРГ/*Ebnoether A.* — С. А., 1970, в. 72, 66841t.
121. *Sudberg R. J.* — J. Org. Chem., 1969, в. 34, р. 3273.
122. *Rabe P.* — Ber., 1911, в. 44, р. 2088.
123. *Rabe P., Kindlar K.* — Ber., 1918, в. 51, р. 1360.
124. *Rabe P., Kindlar K.* — Ber., 1919, в. 52, р. 1842.
125. *Rabe P., Hundenberg W., Schultze A., Wolger G.* — Ber., 1931, в. 64, р. 2487.
126. *Rabe P., Schaltze A.* — Ber., 1933, в. 66, р. 120.
127. *Rabe P., Hagan G.* — Ber., 1941, в. 74, р. 636.
128. *Prelog V., Selwerth R., Helmbach-Juhasz S., Stern P.* — Ber., 1941, в. 74, р. 637.
129. *Рубцов М. В.* — ЖОХ, 1946, т. 16, № 3, с. 461.
130. *Woodward R. B., Doering W. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1944, в. 66, р. 849.
131. *Woodward R. B., Doering W. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1945, в. 67, р. 860.
132. *Kleiman M., Weinhouse S.* — J. Org. Chem., 1945, в. 10, р. 562.
133. *Рубцов М. В., Михлина Е. Е.* — ЖОХ, 1955, т. 25, № 10, с. 2303.
134. *Рубцов М. В., Никитская Е. С., Янина А. Д.* — ЖОХ, 1953, т. 23, № 6, с. 963.
135. *Рубцов М. В., Волскова В. А.* — ЖОХ, 1949, т. 19, № 7, с. 1376.

136. Рубцов М. В., Дорохова М. И. — ЖОХ, 1953, т. 23, № 4, с. 706.
137. Рубцов М. В., Михлина Е. Е. — ДАН СССР, 1953, т. 88, с. 1003.
138. Михлина Е. Е., Рубцов М. В. — ЖОХ, 1957, т. 27, № 1, с. 77.
139. Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 9, с. 1743.
140. Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 6, с. 1183.
141. Михлина Е. Е., Рубцов М. В. — ЖОХ, 1958, т. 28, № 1, с. 103.
142. Cleto G. R., Poppl S. P. — J. Chem. Soc., 1911, p. 1406.
143. Renk E., Grob C. A. — Helv. Chim. Acta, 1944, v. 27, p. 2111.
144. Пат. 1933599 (1970). ФРГ/Gutzwiller J. A., Uskokovic R. M. — С. А., 1971, v. 72, 90696v.
145. Koelsch C. F. — J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 2610.
146. Koelsch C. F. — J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1611.
147. Koelsch C. F. — J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 145.
148. Prelog V., Cerkovnikov E. — Ann., 1937, v. 532, p. 81.
149. Левкова Е. И., Яхонтов Л. Н. — ХГС, 1976, № 7, с. 927.
150. Braun J. V., Köhler Z. — Ber., 1917, v. 50, p. 1617.
151. Gibsin C. S., Johnson J. D. A. — J. Chem. Soc., 1931, p. 227.
152. Harnest G. H., Burger A. — J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 370.
153. Пат. 241913 (1946), США/Burger A. — С. А., 1946, v. 40, 5455.
154. Blood S. T., Cartwright M. J., Linstead P. P. — J. Chem. Soc., 1952, p. 2263.
155. Borsche W., Frank R. — Ber., 1926, v. 59, p. 237.
156. Пат. 277476 (1956), США/Jenkins W. W. — С. А., 1957, v. 51, 7430J.
157. Пат. 6411319 (1965), Нидерланды/ИСВ—С. А., 1965, v. 63, 148197.
158. Winburg M. M., Hemmer M. L. — J. Pharmacol. Exp. Ther., 1955, v. 113, p. 402.
159. Пат. 1513113 (1971), ФРГ/Morran H. — С. А., 1970, v. 73, 98789w.
160. Petrov V., Stephanson O., Weld A. M. — J. Pharm. and Pharmacol., 1953, v. 10, p. 40.
161. Wellens D. — Arzneim. Forsch., 1967, v. 17, p. 45.
162. Prelog V. — Ann., 1900, v. 545, p. 229.
163. Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1976, т. 28, № 9, с. 726.
164. Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А., Марашян Э. С. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 56.
165. Назаров И. Н., Кузнецова А. И. — ЖОХ, 1952, т. 22, с. 835.
166. Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А., Азлиян А. С. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 510.
167. Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н., Григорян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 619.
168. Вартамян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 255.
169. Вартамян С. А., Минасян С. А., Куроян Р. А. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 3, с. 233.
170. Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 3, с. 209.
171. Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А., Апоян Н. А., Подольская Л. П. — Хим.-фарм., 1981, т. 15, № 11, с. 35.
172. Prelog V., Kohlbach D., Cerkovnikov E., Rezek A. — Ann., 1937, v. 532, p. 69.
173. Азербайев И. Н., Курмангазиева Ж. М., Ягудеев Т. А., Хаирова Ф. Х., Сарбаев Т. Г. — Доклады IV Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, Алма-Ата, 1972, т. 1, с. 326.
174. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 806.
175. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 228.
176. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 546.
177. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 555.

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

XVI. СИНТЕЗ И ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
4-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗ-2,1,3-ТИАДИАЗОЛСУЛЬФОНАМИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, Н. О. СТЕПАНЯН и С. А. АРИСТАКЕСЯН

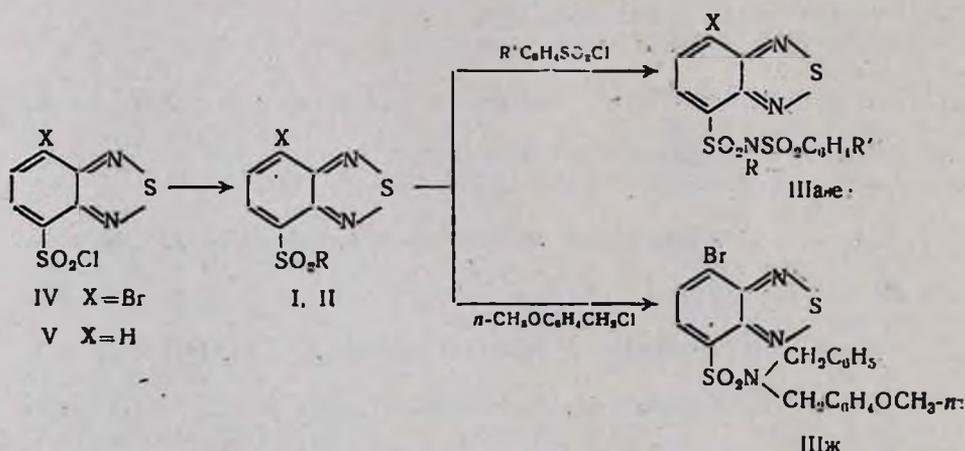
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1986

Взаимодействием хлорангидридов 4-замещенных бенз-2,1,3-тиадиазол-7-сульфо- кислоты с различными аминами получены соответствующие сульфонамиды. Реакцией последних с сульфонилхлоридами синтезированы дисульфонамиды. Изучена гипогликемическая активность полученных соединений.

Табл. 3, библ. ссылок 5.

Ранее нами были получены производные арилсульфоновых кислот с ароматическими и гетероциклическими остатками [1, 2]. В продолжение этих исследований и с целью выявления связи между химической структурой и биологической активностью в настоящем сообщении описан синтез новых моно- и дисульфонамидов I—III, содержащих конденсированную гетероциклическую—бензтиадиазольную систему.



- I X=Br а) R=NH₂; б) R=N(CH₃)₂; в) R=N(C₂H₅)₂; г) R=NHCH₂C₆H₅;
д) R=NHCH₂CH₂C₆H₅; е) R=NHCH₂CH₂C₆H₄OCH₃; ж) R=N(CH₂CH₂Cl)₂;
з) R=; и) R=; к) R=NH(CH₂)₃; л) R=NH(CH₂)₃.
- II X=H а) R=N(CH₃)₂; б) R=N(C₂H₅)₂; в) R=NHCH₂C₆H₅;
г) R=NHCH₂CH₂C₆H₅; д) R=NHCH₂C₆H₄OCH₃; е) R=N(CH₂CH₂Cl)₂;
ж) R=; з) R=; и) R=NH(CH₂)₃; к) R=NH(CH₂)₃.
- III а) X=Br, R=CH₂C₆H₄, R'=CH₃; б) X=H, R=CH₂C₆H₅, R'=CH₃;
в) X=Br, R=CH₂CH₂C₆H₅, R'=CH₃; г) X=Br, R=CH₂C₆H₅, R'=OCH₃;
д) X=H, R=CH₂C₆H₅, R'=OCH₃; е) X=H, R=CH₂C₆H₄OCH₃, R'=CH₃.

4-Бромбенз-2,1,3-тиадиазол-7-сульфонамиды I(а-л) получены взаимодействием соответствующего хлорангидрида IV [3] с аммиаком, первичными, вторичными ароматическими гетероциклическими аминами в сухом пиридине.

Соединения II(а-к) синтезированы взаимодействием хлорангидрида бенз-2,1,3-тиадиазол-7-сульфокислоты V [4] с соответствующими аминами в воде, с последующим действием 10% раствора едкого натра. Сульфонамиды II получены также в пиридине с низкими выходами.

Моносурьфонамиды I и II могут служить промежуточными веществами для синтеза дисурьфонамидов III(а-ж), которые получают 6—7-часовым нагреванием соединений I или II с 4-замещенными бензолсульфонилхлоридами или 4-метоксибензилхлоридом в присутствии гидрида лития в среде ДМФА.

Строение сульфонамидов I—III установлено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектров, чистота проверена методом ТСХ.

Гипогликемическое действие синтезированных соединений определялось посредством *o*-толуидинового реактива «Глюкоза» [5].

Исследование сульфонамидов I и II показало, что умеренную активность проявляют соединения Iи, Iз (13, 19%, соответственно) и IIв (9%).

Сульфонамиды Iг и IIг обладают выраженным сахароснижающим действием—понижают содержание глюкозы в крови в дозах 100 и 250 мг/кг на 29%. Соединение IIIг уменьшает сахар в крови в дозе 100 мг/кг на 10%, а в дозе 250 мг/кг—на 20%. Данные статистически достоверны.

Таким образом, сульфонамиды с бензтиадиазольным остатком обладают гипогликемической активностью, которая повышается в большинстве случаев при введении атома брома.

Экспериментальная часть

ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol-254», проявление—в УФ свете. ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, спектры ПМР—на приборе «Waglan T-60» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

Амид 4-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-7-сульфокислоты (Ia). Через смесь 1,6 г (0,005 моля) хлорангидрида IV и 20 мл воды пропускают ток сухого аммиака в течение 10 мин и затем кипятят 1,5—2 ч. Отфильтровывают осадок, дважды промывают водой и перекристаллизовывают из спирта (табл. 1). Масс-спектр, *m/z*: 293(M⁺) (38), 229 (100), 149(31), 213(30), 134(92), 101(30), 82(34).

Амиды бенз-2,1,3-тиадиазол-, 4-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-7-сульфокислоты (Ia-л, IIa-к). а) К раствору 0,01 моля соответствующего амина в 15 мл сухого пиридина постепенно прибавляют 0,005 моля сульфонилхлорида IV или V и смесь оставляют при комнатной температуре в течение 12—14 ч. Прибавляют 30 мл холодной воды, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон—вода (4 : 1). б) К смеси 0,005 моля амина, 3 мл воды и 0,005 моля

соответствующего сульфонилхлорида при перемешивании и кипячении на водяной бане в течение 1 ч порциями добавляют 3 мл 10% раствора едкого натра. Нагревание продолжают еще 2 ч. По охлаждении образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон—вода (4 : 1) (табл. 1, 2). ИК спектры I г и IIа, в, см⁻¹: 1150—1160 (SO₂ симм.), 1325—1330 (SO₂, асимм.), 1590 (C=C аром.), 1640—1650 (C=N), 3230, 3290 (NH амид.). ПМР спектр, δ, м. д., 16 (ацетон): 2,97 с [6H, (CH₃)₂], 8,22 м (2H бенз. кольца); Iг (CD₂Cl₂): 4,05 с (2H, CH₂C₆H₅), 6,94 с (5H, C₆H₅), 7,22 с (1H, NH), 7,90 м (2H, бенз. кольца); Iж (CD₂Cl₂): 3,60 с (8H, CH₂CH₂Cl)₂, 7,88 м (2H, бенз. кольца); IIа (CDCl₃), 2,95 с [6H, (CH₃)₂], 7,70 м (1H, 5 положения бенз. кольца), 8,20 м (2H, 4 и 6 положений бенз. кольца). Масс-спектр, m/z: Iж, 370 (63), 306 (12), 292 (18), 291 (19), 279 (71), 275 (71), 214 (56), 140 (100), 135 (50), 109 (53), 103 (33), 91 (19), 83 (25); IIж, 283 (M⁺) (10), 219 (19), 218 (38), 199 (47), 135 (100), 109 (27), 103 (24), 83 (95); IIе, 290 (17), 289 (52), 226 (6), 199 (77), 140 (46), 135 (100), 109 (25), 103 (30), 91 (15), 83 (93).

Таблица I:

Сульфонамиды I (а-л)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f ^{****}	Найдено, %			Вычислено, %		
				Br	N	S	Br	N	S
Iа	85	209—210	0,71	27,47	14,50	21,64	27,16	14,28	21,80
Iб	59	143—145	0,65	25,10	13,38	19,61	24,80	13,04	19,90
Iв	81	146—147	0,78	22,52	12,25	18,08	22,81	11,99	18,30
Iг	80	133—134	0,62	20,50	10,72	16,65	20,79	10,93	16,68
Id	75	97—98	0,64	19,80	10,70	15,85	20,06	10,55	16,10
Ie	79	172—173	0,60	19,60	10,01	15,26	19,28	10,14	15,47
Iж*	74	160—161	0,80	19,40	10,38	15,16	19,06	10,02	15,29
Iз	83	191—192	0,70	22,36	11,84	17,57	22,05	11,59	17,70
Iи	77	149—150	0,66	22,08	11,40	17,45	21,94	11,53	17,60
Iк	80	124—125	0,67**	18,78	13,65	14,90	19,05	13,36	15,29
Il	81	167—168	0,64***	18,66	13,08	15,48	18,96	33,29	15,22

* Cl_{найд.} = 17,20; Cl_{выч.} = 17,91.**** Подвижная фаза: бензол—ацетон, 5 : 1; ** CH₃OH—укс. к-та, 5 : 1; *** CH₃OH.

Дисульфонамиды III (а-е). К раствору 0,002 моля соответствующего моносульфонамида I или II в 5 мл сухого ДМФА прибавляют 0,02 г (0,0022 моля) гидрида лития и смесь перемешивают на кипящей водяной бане в течение 40—45 мин. Затем прибавляют 0,002 моля 4-замещенного бензолсульфонилхлорида и продолжают кипячение в течение 6—7 ч. После охлаждения содержимое колбы выливают в стакан со льдом. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (3 : 2) (табл. 3).

Таблица 2

Сульфонамиды II (а-к)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f ^{****}	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
IIa	72	122—123	0,53	17,09	25,93	17,27	26,35
IIб	74	94—95	0,64	15,48	23,82	15,35	23,63
IIв	57	91—92	0,50	13,42	20,79	13,76	21,00
IIг	63	79—80	0,55	13,40	20,91	13,15	20,07
IIд	62	141—142	0,69**	12,88	19,31	12,52	19,12
IIе*	30	107—108	0,75	12,31	19,11	12,35	16,84
IIж	76	154—155	0,80**	15,03	22,52	14,82	22,63
IIз	75	173—174	0,56**	14,75	22,36	14,72	22,47
IIи	46	77—78	0,62***	16,43	18,47	16,45	18,83
IIк	45	139—140	0,60**	16,05	18,40	16,36	18,72

* Cl_{найд.} = 21,05; Cl_{выч.} = 20,84

**** Подвижная фаза: бензол—ацетон, 5:1; ** бензол—ацетон, 5:2;

*** CH₃OH—укс. к-та, 5:1.

Таблица 3

Дисульфонамиды III (а-е)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f [*]	Найдено, %			Вычислено, %		
				Br	N	S	Br	N	S
IIIa	50	151—152	0,78	14,75	7,50	17,50	14,84	7,80	17,86
IIIб	62	153—154	0,76	—	9,47	20,88	—	9,26	21,20
IIIв	46	50—51	0,68	14,42	7,93	17,14	14,46	7,60	17,41
IIIг	61	103—104	0,70	14,71	7,81	17,65	14,41	7,57	17,34
IIIд	44	160—161	0,86	—	8,28	20,36	—	8,83	20,22
IIIе	44	138—139	0,65	—	8,41	19,68	—	8,58	19,64

* Подвижная фаза—бензол.

ИК спектр, ν , см⁻¹: IIIб, 1170 (SO₂ симм.), 1340 (SO₂ асимм.), 1590 (C=C, аром.), 1640 (C=N), в области NH поглощение отсутствует; IIIа, 1150 (SO₂ симм.), 1380 (SO₂ асимм.), 1590 (C=C, аром.), в области NH поглощение отсутствует.

ПМР спектр, IIIб (CD₂Cl₂), δ , м. д.: 2,22 с (3H, CH₃), 5,41 с (2H, CH₂), 6,90, 7,18 (по 2H, система AA'BB', C₆H₄, 5H, C₆H₅), 8,05 м (3H бенз. кольца). Масс-спектр, IIIб, m/z: 304 (27), 260 (96), 199 (16), 196 (10), 183 (11), 155 (24), 135 (33), 109 (7), 106 (100), 103 (15), 91 (90), 83 (12), 77 (20).

Сульфонамид IIIж. Получен из 0,76 г (0,002 моля) I г и 0,31 г (0,002 моля) 4-метоксибензилхлорида аналогично III (а-е). Выход 0,62 г (62%), R_f 0,75 (бензол). Найдено %: Br 15,50; N 8,20; S 12,67. C₂₁H₁₈BrN₃O₃S₂. Вычислено %: Br 15,84; N 8,33; S 12,71.

ԱՐԻՍՈՒԼՏՈՆԱԹԹՎԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVI. ԲԵՆԶ-2,1,3-ԹԻԱԴԻԱԶՈՒՍՈՒԼՏՈՆԱՄԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՀԻՊՈԳԼԻԿԵՄԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ Ե Ս. Ա. ԱՐԻՍՏԱԿԵՍՅԱՆ

Համապատասխան ամինների և բենզ-2,1,3-թիադիազոլսուլֆոքլորիդների փոխազդմամբ ստացված են մի շարք մոնո- և դիսուլֆոնամիդներ: Ուսումնասիրված է նրանց կենսաբանական ակտիվությունը:

ARYLSULPHONIC ACIDS DERIVATIVES

XVI. SYNTHESIS AND HYPOGLYCEMIC ACTIVITY OF BENZ-2,1,3-THIADIAZOLSULPHONAMIDES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN, N. O. STEPANIAN
and S. A. ARISTAKESSIAN

By interaction of chloroanhydrides of 4-substituted benz-2,1,3-thiadiazole-7-sulphoacids with amines the corresponding sulphonoamides have been prepared. Heating of the latter with sulphonylchlorides leads to disulphonoamids. Hypoglycemic activity of the synthesized compounds has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. А., Калдрикан М. А., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 177; Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 443.
2. Григорян Л. А., Акопян М. Е., Калдрикан М. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 334.
3. Михайлицын Ф. С., Бехли А. Ф. — Синтезы гетер. соед., Ереван, АН Арм.ССР, 1975, вып. 10, с. 16.
4. Пат. 298 3730 (1961), США /Gragoe E. J. — РЖХ, № 12, 12 л, 212 (1962).
5. Lender R. — Clin. Chim. Acta, 1963, v. 8, p. 351.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 120—125 (1989 г.).

УДК 542.944.7+547.313

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. Г. МИРЗАХАНЫАН, Г. Г. МКРЯН,
С. А. АРУСТАМЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПҚО им Ст. Шаумяна, Ереван
Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 3 VI 1987

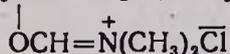
Изучено взаимодействие комплексов амид—галоген со стиролом и установлено участие данной реакции в механизме низкотемпературного галогенирования олефинов в амидных растворителях. Приведены некоторые спектральные характеристики указанных комплексов.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

Де Рукером и Радзитским [1] было обнаружено, что в результате галогенирования олефинов в среде диметилформамида (ДМФА), помимо дигалогенпроизводных, образуются также продукты сопряженного галогенирования—иммониевые соли, которые количественно расщепляются при термической обработке с образованием дигалоидных соединений. Хлорированием ряда сопряженных диенов в ДМФА и диметилацетамиде (ДМАА) показано, что протеканию реакции в сторону образования иммуниевых солей способствует понижение температуры [2].

Ранее нами было установлено, что взаимодействие брома с амидами кислот (ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон-2) в температурном интервале $-50 \div 20^\circ$, включающем температурный интервал электрофильного галогенирования, приводит к образованию кристаллических комплексов, обладающих электропроводностью и имеющих элементный состав, соответствующий эквимолярным аддуктам [3, 4]. Были описаны также комплексы ДМФА и ДМАА с хлором, которые стабильны в безводных средах при температурах ниже $0 \div 5^\circ$ [5]. При повышении температуры они выделяют часть хлора, превращаясь в описанные нами ранее гигроскопичные вещества с элементным составом, соответствующим эмпирическим формулам аддуктов 2 : 1 [6].

Продолжение исследований показало, что в ИК спектре комплекса ДМФА с бромом имеются интенсивные поглощения в областях 1700 и 1170 см^{-1} , характерные для колебаний $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -групп, и отсутствует поглощение в области 1660 см^{-1} , характерное для $\text{O}=\text{C}-\text{N} \lt$ -группы. Сравнение спектров свободного amidного растворителя (ДМФА, ДМАА) и соответствующих комплексов ДМФА·Br₂ и ДМАА·Br₂ позволяет заметить также новые поглощения в областях 2440 см^{-1} ($\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$) для обоих комплексов и 2775 см^{-1} ($\text{H}-\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$) для ДМФА·Br₂, аналогично наблюдаемым в спектре иммуниевой соли C₆H₅CH—CH₂Cl, полученной при галогенировании стирола в ДМФА [7].

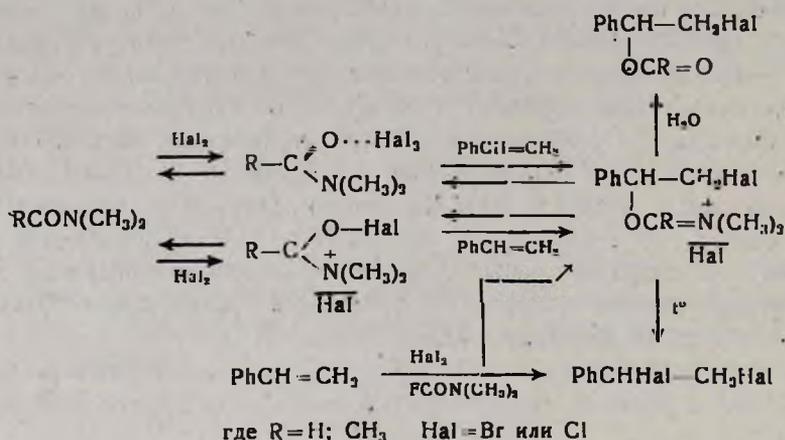


В УФ спектрах комплексов ДМФА и ДМАА с бромом наблюдались достаточно широкие полосы поглощения при $250-290 \text{ н. м.}$ с максимальным поглощением при 275 н. м.

ПМР спектры комплексов ДМФА·Br₂ и ДМАА·Br₂ заметно отличаются от спектров свободных растворителей. Дублетная полоса, соответствующая неэквивалентным метильным группам у атома азота в спектре ДМФА (ДМАА) [8], в спектре комплекса претерпевает вырождение в синглетную. Иначе говоря, неэквивалентность метильных групп у атома азота исчезает, что, видимо, является следствием сильного перераспределения электронной плотности в молекуле амида под действием галогена. Например, в ПМР спектре ДМФА при комнатной температуре имеются резонансный сигнал одного протона при $8,06 \text{ м. д.}$ и два отдельных сигнала трех протонов при $2,78$ и $2,95 \text{ м. д.}$, соответствующие двум неэквивалентным метильным группам. В спектре же

системы ДМФА·Br₂, вместо этих сигналов, наблюдается сигнал при 3,33 м. д., соответствующий шести протонам, а сигнал альдегидного протона смещен в область 7,58 м. д.

Результаты спектральных исследований говорят в пользу того, что в условиях низкотемпературного галогенирования олефинов в растворителях амидного типа имеет место образование комплексов растворитель—галоген, которые, по всей вероятности, имеют структуру иммониевых солей и участвуют в реакции. На примере галогенирования стирола схему реакции можно представить таким образом:



В подтверждение участия таких комплексов в реакциях галогенирования олефинов нами было осуществлено взаимодействие комплексов ДМФА·Cl₂, ДМФА·Br₂ и ДМФА·Cl₂ со стиролом в температурном интервале—30÷0° (табл.). Для сравнения полученных результатов приведены также результаты хлорирования и бромирования стирола свободным галогеном в среде ДМФА и ДМАА, соответственно.

Таблица

Результаты галогенирования стирола в среде амидов
с последующим гидролизом иммониевой соли

№№ п п	Температура, °С	Галогенирующий агент	Растворитель	Выход продуктов гидролиза сопряженного галогенирования, %
1	-5 ÷ 0	ДМФА·Br ₂	ДМФА	42
2*	"	Br ₂	"	36,3
3	"	ДМФА·Cl ₂	"	78,7
4*	"	Cl ₂	"	71,2
5	-30	ДМФА·Cl ₂	"	81
6	-30	Cl ₂	"	73,1
7	-25 ÷ -20	ДМФА·Cl ₂	ДМАА	71,6
8	"	Cl ₂	"	66,6

* Данные взяты из [1].

Как видно из данных таблицы, при взаимодействии стирола с комплексами ДМФА и ДМАА с хлором и ДМФА с бромом выходы продуктов сопряженного присоединения выше, чем в случае галогенирования свободным галогеном, что указывает на участие комплексов в реакции.

Обратимость акта комплексообразования описана нами на примере системы ДМФА·Br₂ в работе [9]. Можно было ожидать, что снижение температуры процесса из-за смещения равновесия в сторону образования комплекса приведет к повышению выхода иммониевых солей. Изложенное согласуется с экспериментальными данными, приведенными в таблице и описанными в работах [2, 5].

Таким образом, при галогенировании олефинов в апротонных биполярных растворителях амидного типа одним из первичных актов является взаимодействие галогена и растворителя с образованием соответствующих комплексов, способных далее реагировать с олефинами.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций, оценку чистоты исходных и конечных продуктов проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором—катарометром, газ-носитель—гелий, колонка 2,5 м×3 мм с насадкой 4% Апиэзона 1 и 4% Карбовакса 20М на Целите 545.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле в виде пасты и в растворе хлористого метилена, УФ спектры—на спектрометре «Specord», ПМР спектры—на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц) и «VARIAN T-60», внутренний стандарт ГМДС и ТМС, соответственно.

Все реагенты перед употреблением перегоняли и тщательно сушили согласно [7].

а) *Получение комплекса ДМФА с бромом.* В раствор 0,25 моля свежеперегнанного и высушенного над цеолитом марки 4А амида и 40 мл хлороформа прикапывали эквимольное количество брома при температуре—10÷—8°. Полученный продукт промывали эфиром. Отделяли оранжево-красные кристаллы, которые сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 85%.

б) *Взаимодействие комплекса ДМФА·Br₂ со стиролом.* В реакционную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром и мешалкой, помещали 10,4 г (0,1 моля) стирола, растворенного в 7,3 г (0,1 моля) ДМФА, и охлаждали до—5÷0°. При этой температуре в раствор прикапывали 16 г (0,1 моля) комплекса в 21,9 г (0,3 моля) ДМФА. Перемешивали при 0° еще 30 мин. Добавляли 200—250 мл эфира, выпавший осадок иммониевой соли отделяли фильтрованием и снова промывали эфиром. Продукт гидролизывали 40—50 мл воды, охлажденной до 5÷10°. Полученный масляный слой отделяли и сушили над CaCl₂. Фракционированием выделили 9,6 г (42%) 2-бром-1-формокси-1-фенилэтана с т. кип. 127°/7 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5220 [1].

в) *Взаимодействие комплекса ДМФА·Cl₂ со стиролом.* В раствор 10,4 г (0,1 моля) стирола и 14,6 г (0,2 моля) ДМФА при—30° с помощью капельной воронки с рубашкой, охлаждаемой сухим льдом, в

течение 25—30 мин прикапывали эквимолярное количество (0,1 моля) комплекса ДМФА с хлором, приготовленного согласно [5] без выделения его эфиром. Смесь перемешивали 30 мин и обрабатывали согласно п. «б». Фракционированием выделили 14,9 г (81%) 2-хлор-1-формокси-1-фенилэтана с т. кип. 96—97°/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5325 [1].

Аналогично осуществляли взаимодействие комплекса ДМАА·Cl₂ со стиролом. При этом выделили 17,7 г (71,6%) 2-хлор-1-ацетокси-1-фенилэтана с т. кип. 126—127°/7 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5220. ПМР спектр, м. д.: 2,1 (CH₃); 3,7—3,8 (CH₂Cl); 5,9 (CH); 7,4 (C₆H₅). Найдено %: С 56,08; Н 6,5; Cl 18,5. Вычислено %: С 56,2; Н 6,1; Cl 18,05.

Хлорирование стирола в среде ДМФА или ДМАА свободным хлором и идентификацию продуктов осуществляли по [1].

ԱՄԻԿԱՅԻՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԻՐՉԱԿԽԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ
Ս. Ա. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլֆորմամիդ-քլոր, դիմեթիլֆորմամիդ-բրոմ և դիմեթիլացետամիդ-քլոր կոմպլեքսների փոխազդեցությունը ստիրոլի հետ: Բերված են կոմպլեքսների որոշ սպեկտրալ բնութագրերը: Նշված է, որ օլեֆինների ամիդային լուծիչներում ցածրջերմաստիճանային հալազենացման մեխանիզմում անհրաժեշտ է հաշվի առնել ամիդային լուծիչ-հալոգեն կոմպլեքսի առաջացման փաստը և նրա փոխազդեցությունը օլեֆինի հետ:

ON LOW-TEMPERATURE HALOGENATION OF OLEFINS IN AMIDE SOLVENTS

V. A. PETROSSIAN, S. G. MIRZAKHANIAN, G. G. MKRIAN,
S. A. AROUSTAMIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The interaction of the complexes dimethylformamide-chlorine, dimethylformamide-bromine and dimethylacetamide-chlorine with styrene has been studied. Some spectral characteristics of these complexes are given. It has been shown that in the mechanism of low-temperature halogenation reaction of olefines in amide solvents of complexoformation and of halogen and their interaction with the olefine has to be taken into account.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. De Roocker A., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chim. Belge, 1970, v. 79, p. 531, US Pat. № 3714215, 1973.
2. Акопян С. К. — Исследование в области жидкофазного хлорирования 1,3-диеновых углеводородов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1981 г.
3. Авт. свид. 566835 (1977), СССР/Петросян В. А., Лакриц Л. М., Кроян С. А., Горбулева Е. А., Джулакян Р. Л. — Бюлл. изобр. 1977, № 35.
4. Авт. свид. 765332 (1980), СССР/Петросян В. А., Мартиросян М. А., Овсепян Ж. А., Гезалян М. А. — Бюлл. изобр. 1980, № 35.

5. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
6. Авт. свид. 852860 (1981), СССР [Петросян В. А., Акопян Г. В., Чобанян Р. М. — Бюлл. изобр. 1981, № 29.
7. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
8. Робертс Дж. Касерио М. — Основы органической химии. М., Мир, 1978. т. 2, с. 71.
9. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 125—128 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.846

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА. III.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VII 1987

Количественное определение элементов в органических соединениях обычно проводится весовым способом после пиролитического разложения навески в замкнутой системе на специальной [1—4] или микроаналитической установках с внешним нагревом в токе кислорода [5, 6].

В работах [7, 8] предложено помещать элемент нагревания внутри трубки для сжигания и для определения С и Н навеску вещества быстро сжигать в реакторе горизонтального или вертикального типа, сделанном из «молибденового» стекла или стекла «пирекс» [8].

Последний метод имеет ряд недостатков: вследствие нахождения элемента нагревания внутри реактора часто происходит растрескивание стекла при перегорании хромоникелевой спирали, трудно обеспечивается герметичность пришлифованных стеклянных кранов, требуется большая осторожность при размещении навески внутри спирали, приходится работать с защитным стеклом.

В настоящей работе описывается усовершенствованный прибор для определения С и Н окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе. Прибор состоит из двух частей: металлического мембранного переключателя (5) для распределения потоков газа с четырьмя герметичными кранами (1—4) и реакционной камеры (7), изготовленной из кварцевой пробирки (рис.).

Мембранный переключатель такой конструкции был использован ранее [2, 9, 10] для подключения системы разложения к хроматографу. Используемые в нем резиновые клапаны, обеспечивая герметичность, являются источником ошибки и нуждаются в частой замене.

Как показали наши опыты, сжигание вещества в кварцевой пробирке в присутствии $KMnO_4$ приводит к занижению данных о содержании С и Н (табл. 1), что является результатом неполного сгорания вещества вследствие затрудненной конвекции в пробирке сгорания и частичного поглощения CO_2 промежуточно образующимся K_2MnO_4 . Поэтому подачу кислорода в пробирку сгорания мы осуществляли через кварцевый капилляр, что обеспечивало полное сгорание вещества и правильность результатов анализа.

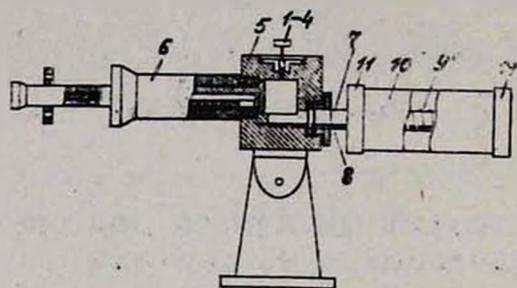


Рис.

Реакционная камера, состоящая из кварцевой пробирки, присоединена к мембранному переключателю втулкой и впервые использованной нами тефлоновой прокладкой, которая также обеспечивает герметичность и действует достаточно долго. Использование внешнего обогрева электропечи упрощает способ и делает его более безопасным. Изготовленная нами электропечь состоит из подогревающей хромоникелевой спирали (9) (длина 170 мм, диаметр 13 мм), металлического корпуса (10) и крышек (11). При силе тока 18—20А через 15—20 с в системе достигается температура 1000—1050°. Поддержанию этой температуры способствуют многократная обмотка спирали асбестом и теплоизоляция корпуса печи асбестовой ватой. Корпус печи с двух сторон закрыт крышками, задняя—глухая, передняя имеет отверстие, куда помещается кварцевая трубка.

Преимущество предложенного нами прибора состоит в простоте конструкции и продолжительности срока действия. Мембранные краны в отличие от резиновых мембран благодаря тефлонным клапанам обеспечивают полную герметичность системы. При этом обеспечивается абсолютная инертность самой мембраны. Последовательное расположение четырех кранов дает возможность одновременной подачи кислорода (для заполнения реакционной камеры) и гелия, что позволяет образовавшиеся продукты сжигания в дальнейшем анализировать хроматографически. Кроме того, имеется возможность автоматизировать работу кранов. При каждой подаче навески нарушается герметичность системы, поэтому прибор снабжен сконструированным нами приспособлением последовательной подачи до десяти навесок, что ускоряет анализ.

Методика определения. Общая схема подготовки прибора к анализу описана в [8]. Навеску твердого органического вещества (2—5 мг)

помещают в лодочку из алюминиевой фольги, вносят немного катализатора (продукт термического разложения перманганата калия), переносят лодочку на дно кварцевой пробирки и герметично закрывают. При открытых кранах 1 и 3 систему продувают кислородом со скоростью 120—130 мл/мин, закрывают сначала кран 3, затем 1 и к системе присоединяют заранее взвешенные поглотительные аппараты. Сожжение проводят при закрытых кранах при 1000—1050° в течение 40—45 с. По истечении этого времени открывают сначала кран 1, а затем 3 и в течение 5 мин выдувают продукты сжигания из реакционной камеры током кислорода. Краны закрывают, поглотительные аппараты отсоединяют и взвешивают. В табл. 2 приведены результаты анализа некоторых твердых веществ.

Таблица 1
Результаты микроопределения С и Н в сахарозе ($n=9$)

С, %		\bar{X}	S	ε	Н, %		\bar{X}	S	ε
вычислено	найдено				вычислено	найдено			
42,12	39,15	37,73	1,13	0,83	6,48	5,80	5,56	0,24	0,20
	36,40					5,64			
	38,13					5,32			
	39,30					5,70			
	36,75					5,88			
	37,10					5,70			
	37,35					5,50			
	38,80					5,44			
	36,64					5,10			

Таблица 2
Результаты микроопределения С и Н в различных твердых соединениях
($n=8-10$, $m=2-5$ мг)

Вещество	С, %	\bar{X}	S	ε	Н, %	\bar{X}	S	ε
	вычислено				вычислено			
Сахароза	42,12	42,20	0,178	0,142	6,48	6,62	0,166	0,136
Антрацен	94,26	94,34	0,23	0,16	5,74	5,91	0,27	0,203
Адипиновая кислота	49,31	49,32	0,17	0,135	6,85	6,99	0,168	0,126
Щавелевая кислота	19,04	19,25	0,10	0,075	4,76	4,83	0,13	0,10
Терефталевая кислота	57,79	57,84	0,182	0,13	3,61	3,72	0,163	0,13

n — число определений, \bar{X} — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, ϵ — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

Общая продолжительность анализа 20—22 мин. Ошибка определения $\pm 0,3$ абс. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чумаченко М. Н., Левина Н. Б. — ДАН СССР, 1968, т. 180, № 4, с. 894.
2. Чумаченко М. Н., Вардересян Г. Ц., Егорушкина М. В. — ЖАХ, 1976, т. 31, № 8, с. 1533.
3. Чумаченко М. Н., Зульфугаров Э. А., Гусейн-Заде С. М. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 321.
4. Осадчий В. Д. — РЖХим, 1986, ЗГ 430.
5. Kozłowski E., Siciłowska-Zyskowska E. — Microchim. acta, 1980, v. 1, № 1—2, p. 51.
6. Филипович М. Н. — Вестн. Киев. политех. ин-та, хим. машиностр. и технол., 1980, № 17, с. 22.
7. Kozłowski E. — Chem. Anal., 1971, v. 19, № 1, p. 99, 835.
8. Абрамян А. А., Шамалян Э. Г., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 39.
9. Чумаченко М. Н., Твердюкова Л. Б. — ДАН СССР, 1962, т. 142, № 3, с. 612.
10. Пахомова И. Е., Чумаченко М. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, т. 11, № 7, с. 1138.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 128—130 (1989 г.)

УДК 547.92

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

XI. НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОЛАСОДИНА

Н. С. КАМАЛЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

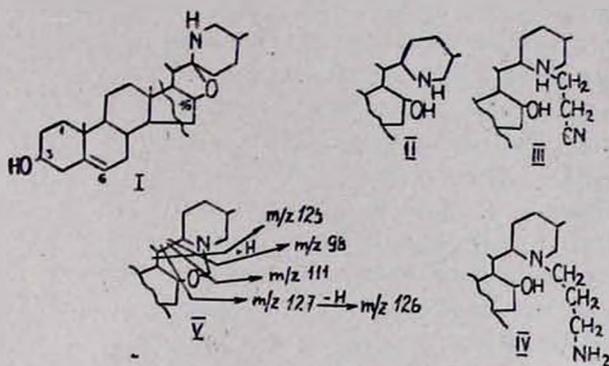
Поступило 27 I 1987

Соласодин (I)—продукт кислотного гидролиза гликоалкалоидов соласонина, соламаргина, соласодамина [1]—проявляет противовоспалительную активность [2], является сырьем для производства кортизона [3] и синтезов в ряду стероидных алкалоидов [4—7].

Нам представлялось целесообразным получение N-замещенных производных соласодина для сравнительной оценки противовоспалительных свойств. С целью облегчения замещения при атоме азота и устранения инактивирующего влияния геминального к нему кислородного атома мы осуществили восстановление соласодина алюмогидридом лития до дигидросоласоденола (II) по известному методу [8]. Необходимый для этого исходный соласодин был выделен нами из надземной части паслена дольчатого (*Solanum laciniatum* Ait.), выращенного гидропонически в Институте агрохимических проблем и гидропоники АН Арм.ССР.

Дигидросоласоденол легко взаимодействовал с акрилонитрилом с образованием N-β-цианэтилдигидросоласоденола (III); последний был восстановлен алюмогидридом лития до соответствующего γ-аминопропилдигидросоласоденола (IV). Попытки конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом и вторичными аминами (диэтиламин, пиперидин, морфолин, пирролидин) в условиях реакции Манниха привели к одному и тому же продукту V состава C₂₈H₄₅NO₂, образу-

щему при ацелировании моноацетат. В спектре ПМР продукта V наблюдается двойной дублет в интервале 4,14—4,56 м. д. от протонов метиленовой группы, в масс-спектре вещества наиболее интенсивными являются ионы с m/z 427 (M^+ , 30), 127 (100), 126 (100), 125 (90), 111 (30), 98 (40). Приведенные данные показывают, что структура продукта реакции соответствует формуле V. Образование такого продукта, очевидно, обусловлено предпочтительностью внутримолекулярной дегидратации промежуточного метилольного соединения.



Полученные новые производные соласодина III—V заметной противовоспалительной активностью не обладают.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе Varian—A 60 в растворе $CDCl_3$, масс-спектры—на MX-1320 с системой прямого ввода в источник ионов. Соласодин выделяли по методу [9], ТСХ веществ проводили на пластинках с тонким слоем силикагеля марки КСК, вещества выявляли реактивом Драгендорфа и йодом.

N-β-Цианэтилдигидросоласоденол (III). Смесь 1,0 г (2,4 ммоль) дигидросоласоденола (II), 5 мл акрилонитрила и 20 мл метанола кипятили 12 ч с обратным холодильником. Растворитель отогнали, остаток перекристаллизовали из смеси спирт—эфир. Получили 0,98 г (87, 5%) вещества с R_f 0,74 (в системе $CHCl_3$ —EtOH 10 : 1), т. пл. 166—168°. Найдено %: С 76,80; Н 10,61; N 5,96. $C_{30}H_{48}N_2O_2$. Вычислено %: С 76,64; Н 10,30; N 5,98. ИК спектр, cm^{-1} : 2260 ($C\equiv N$). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность иона, %): 468 (0,6 M^+), 441 (2, $M^+ - HCN$), 151 (100, β-цианэтил-3-метилдегидропиперидин), 98 (95, 3-метилдегидропиперидин).

N-γ-Аминопропилдигидросоласоденол (IV). Раствор 0,9 г (1,9 ммоль) III в 20 мл тетрагидрофурана (ТГФ) прибавили по каплям при перемешивании к суспензии 1 г алюмогидрида лития в 50 мл ТГФ. Смесь кипятили 5 ч, охладили, прибавили по каплям 20 мл 10% раствора гидроксида калия, отфильтровали и осадок на фильтре промыли ТГФ. Фильтрат упарили, остаток растворили в 20 мл $CHCl_3$ и хроматографировали на колонке с 40 г Al_2O_3 (III ст. акт.). Продукт с колонки

смыли смесью $\text{CHCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 : 1). Получили 0,51 г (56,9%) IV с т. пл. 124—125° (из смеси спирт—эфир), R_f 0,40 ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$, 3 : 1). Масс-спектр, m/z (%): 472 (0,5; M^+), 444 (1), 197 (15), 155 (100, γ -аминопропил-3-метилдегидропиперидин), 98 (50).

Продукт конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом. V. К раствору 1 г (2,4 ммоль) дигидросоласоденола (II) в 30 мл 40% этанола прибавили 0,14 г параформальдегида и 3 ммоль вторичного амина. Смесь кипятили с обратным холодильником 12 ч. Растворитель отогнали, остаток растворили в 10% растворе серной кислоты, подщелочили содой и экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор сушили сернокислым натрием, хлороформ отогнали и остаток перекристаллизовали из смеси спирт—эфир. Получили 0,5—0,7 г (50—70%) продукта с т. пл. 224—225°, R_f 0,71 ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$, 7 : 1). Найдено %: N 3,52. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено %: N 3,27. ПМР спектр (дифференцируемые сигналы), δ , м. д.: 5,39 м. (1H, $\text{C}_6\text{-H}$), 4,66 м. (1H, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 4,42 д. и 4,28 д. (по 1H, $\gamma=10$ Гц, $\text{-O-CH}_2\text{-N}$), 3,7—3,3 м (2H).

Моноацетильное производное (получили обычным способом—выдерживанием смеси V, пиридина и уксусного ангидрида)—аморфное вещество; в ПМР спектре есть 3H с. при 2,0 м. д. (CH_3CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolt H. H. — Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960. Akad.-Verlag, Berlin, 1961 S. 787.
2. А. Д. Турова—Лекарственные растения СССР и их применение. М., Медицина, 1967, с. 396.
3. Суворов Н. Н., Ярославцева Э. А., Соколова Л. В., Морозовская Л. М., Овчинникова Ж. Д., Мурашова В. С., Лейбельман Ф. Л., Воробьева М. А. — Мед. пром. СССР, 1958, т. 2, с. 7.
4. Романченко Г. И., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — Казах. хим. ж., 1972, т. 22, с. 67.
5. Горяев, М. Н., Ирисметов М. П., Романченко Г. И. — Казах. хим. ж., 1973, т. 23, с. 70.
6. Хатамкулова Г. С., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — Казах. хим. ж., 1974, т. 24, с. 71.
7. Толстикова Г. А., Юрьев В. П., Горяев М. И. — ХПС, 1967, с. 286.
8. Briggs L. H., Locker R. H. — J. Chem. Soc., 1950, p. 3020.
9. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшурин А. А. — Практические работы по химии природных соединений. М., Высшая школа, 1961, 192 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 130—132 (1989 г.)

УДК 541.64+542.944

О ГАЛОИДИРОВАНИИ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. А. АРУСТАМЯН и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван
Научно-производственное объединение «Полимерклей», Кировакан

Поступило 3 VI 1987

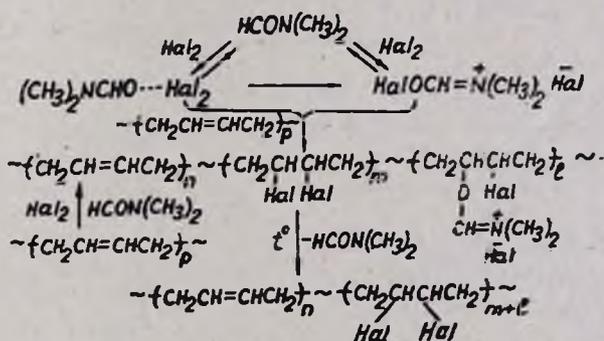
Ранее проведенный сравнительный анализ процесса галогенирования стирола в среде дизамещенных амидов галогеном или его комплек-

сом с амидом показал, что одним из первичных актов является взаимодействие галогена с растворителем с образованием комплексов и в соответствии с этим при использовании готового комплекса выходы продуктов сопряженного галоидирования выше [1].

Настоящее сообщение посвящено анализу процесса галоидирования бутадиенитрильных каучуков в диметилформамиде (ДМФА). Галоидирование в 3% растворе каучука в ДМФА при -10° в течение 3,5 ч проводили галогеном, его 25% раствором или раствором комплекса ДМФА·Hal₂—в ДМФА. Описание процесса, получение комплексов и обработка продуктов приведены в [1, 2].

Судя по ИК спектрам, продукты галоидирования разными приемами идентичны по качественному составу, однако значительно отличаются по содержанию звеньев с иммониевыми группами. Это подтверждается данными таблицы, в которой приведены среднеарифметические значения количеств модифицированных бутадиеновых звеньев (n, m, l), полученные с использованием результатов элементного анализа (углерод, галоген) и изменения массы продуктов при модификации [2]. Как видно, существует четкая зависимость образования иммониевых групп от концентрации комплекса ДМФА·Hal₂ в реакционной смеси, что, как и следовало ожидать, согласно существующему равновесию $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hal}_2 \rightleftharpoons [\text{HCON}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{Hal}_2$, уменьшается в ряду: раствор комплекса ДМФА·Hal₂, раствор галогена в ДМФА, галоген. Ранее было показано, что повышение температуры галоидирования приводит к уменьшению содержания иммониевых групп в бутадиенитрильных каучуках [2], что является следствием смещения вышеприведенного равновесия в сторону разложения комплекса ДМФА·Hal₂ [3].

Совпадение закономерностей галоидирования стирола и бутадиенитрильных каучуков в амидных растворах позволяет считать, что механизмы галоидирования олефинов и ненасыщенных полимеров аналогичны.



где $P=n+m+l=73,3$ (для СКН-26) или 60 (для СКН-40) и показывает количество бутадиеновых звеньев в сегменте исходного сополимера, состоящего из 100 звеньев. В схеме пропущены элементарные звенья акрилонитрила, не участвующие в реакции.

Характеристики галоидированных бутадиеннитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Галоидирующий агент	Привес прорудков, %	Потеря массы продуктов после обогрива, %	Содержание элементов в продуктах, %		Содержание модифицированных бутадиеновых звеньев, в продуктах, мол. %		
				углерод	галоген	n	m	l
СКН-40	Cl ₂	112,98	20,72	47,82	32,80	7,64	20,32	32,04
	ClOCH=N ⁺ (CH ₂) ₂ C ⁻ I	124,77	25,23	48,18	31,57	8,49	10,22	41,29
	Br ₂	173,51	10,62	34,35	53,50	10,50	28,54	20,95
	25% Br ₂ * в ДМФА	181,92	13,06	35,12	51,09	11,36	20,78	27,86
СКН-26	BrOCH=N ⁺ (CH ₂) ₂ Br ⁻	184,24	14,67	35,56	50,03	12,05	16,65	31,30
	Cl ₂	137,36	22,48	46,07	35,40	9,42	24,09	39,79
	ClOCH=N ⁺ (CH ₂) ₂ C ⁻ I	149,65	26,72	46,70	32,92	10,77	13,08	49,45
	Br ₂	217,63	10,59	31,24	58,41	11,28	37,86	24,16
25% Br ₂ * в ДМФА	226,02	13,27	32,02	56,13	11,85	29,66	31,79	
BrOCH=N ⁺ (CH ₂) ₂ Br ⁻	228,71	14,84	32,88	54,35	13,12	23,89	36,29	

* Данные взяты из [2].

Таким образом, выделением комплексов ДМФА·Hal₂ и изучением их взаимодействия с нитрильными каучуками уточнена схема галоидирования полимеров с неопределенными связями в среде апротонного растворителя амидного типа—диметилформаида.

ЛИТЕРАТУРА

- Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 120.
- Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
- Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.